

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年2月19日 (19.02.2004)

PCT

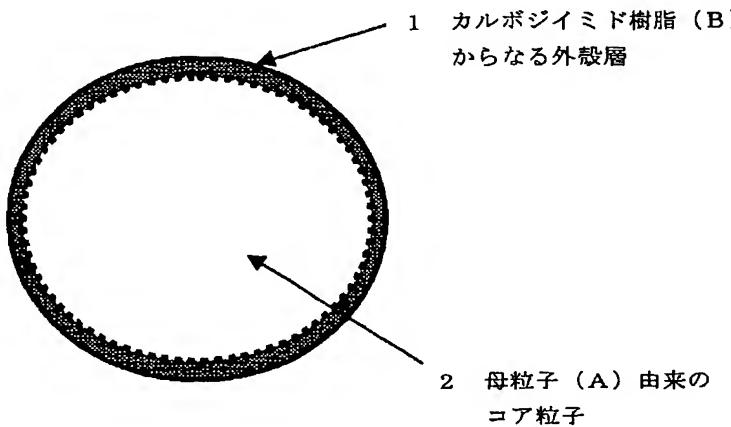
(10) 国際公開番号
WO 2004/014988 A1

(51) 国際特許分類 ⁷ :	C08J 3/12, 7/00	(72) 発明者; および
(21) 国際出願番号:	PCT/JP2003/010061	(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋場 俊文 (HASHIBA,Toshifumi) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台1丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 早川 和寿 (HAYAKAWA,Kazutoshi) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台1丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 工藤 里美 (KUDO,Satomi) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台1丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 佐藤 かおり (SATO,Kaori) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台1丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 佐藤 貴哉 (SATO,Takaya) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台1丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP).
(22) 国際出願日:	2003年8月7日 (07.08.2003)	
(25) 国際出願の言語:	日本語	
(26) 国際公開の言語:	日本語	
(30) 優先権データ: 特願2002-233635 2002年8月9日 (09.08.2002) JP		
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日清紡績株式会社 (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8650 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号 Tokyo (JP).		

〔統葉有〕

(54) Title: COMPOSITE PARTICLE HAVING CARBODIIMIDE RESIN LAYER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: カルボジイミド樹脂層を有する複合粒子及びその製造方法



1...OUTER SHELL LAYER OF CARBODIIMIDE RESIN (B)
2...CORE PARTICLE FROM MATRIX PARTICLE (A)

WO 2004/014988 A1

(57) Abstract: A composite particle that can be easily converted to cured particle or half cured particle by the use of carbodiimide resin without changing of the configuration of matrix particle of, for example, a thermoplastic resin, excelling in mechanical and functional characteristics by virtue of the reaction capability inherently possessed by a carbodiimide group. In particular, a composite particle comprising matrix particle (A) having a functional group capable of reacting with a carbodiimide group and carbodiimide resin (B), characterized in that the functional group of the matrix particle (A) couples with the carbodiimide group of the carbodiimide resin (B) and that the composite particle is provided with an outer shell layer of carbodiimide resin (B) having an average thickness diameter (L), defined by the following formula [1], ranging from 0.01 to 20 μ m: $L = (L_2 - L_1)/2$ [1] wherein L_1 represents the average diameter of matrix particle, and L_2 represents the average diameter of composite particle.

(57) 要約: カルボジイミド樹脂を用いて、熱可塑性樹脂などの母粒子の形状を変形させずに、容易に粒子を硬化粒子又は半硬化粒子に変更することを可能とし、さらにカルボジイミド基が本来有する反応性能を活かし、機械的、

〔統葉有〕



吉田 浩 (YOSHIDA,Hiroshi) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県 千葉市 緑区大野台 1 丁目 2 番 3 号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 河備 健二 (KAWABI,Kenji); 〒170-0013 東京都 豊島区 東池袋三丁目 9 番 7 号 東池袋織本ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

機能的特性に優れた複合粒子であって、カルボジイミド基と反応可能な官能基を有する母粒子(A)と、カルボジイミド樹脂(B)とから構成される複合粒子であって、母粒子(A)の官能基とカルボジイミド樹脂(B)のカルボジイミド基とが結合するとともに、下記の式[1]で示される平均厚み径(L)が0.01~20 μmの範囲でカルボジイミド樹脂(B)からなる外殻層を形成することを特徴とする複合粒子等により提供した。L=(L₂-L₁)/2[1](式中、L₁は母粒子の平均粒子径を、L₂は複合粒子の平均粒子径を示す。)

明 細 書

カルボジイミド樹脂層を有する複合粒子及びその製造方法

技術分野

本発明は、カルボジイミド樹脂の層である外殻層を有する複合粒子、及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、官能基を有する母粒子（A）とカルボジイミド樹脂（B）とから構成され、母粒子（A）の官能基とカルボジイミド樹脂（B）のカルボジイミド基の結合により、カルボジイミド樹脂からなる外殻層が母粒子（A）の表面を覆うように形成された複合粒子、及びその製造方法に関する。

背景技術

一般に—N=C=N—という構造を有するカルボジイミド化合物（又はカルボジイミド樹脂）は、カルボジイミド基の高い反応性を利用して、エステル基を含有する化合物の耐加水分解安定剤やカルボジイミド基と反応し得る基であるカルボキシル基を有する樹脂、例えば、（メタ）アクリル樹脂の架橋剤として広く使用されている。

また、そのカルボジイミド樹脂の応用としても、塗料、接着剤、コーティング剤等の様々な分野に亘り、実用化されている（例えば、特開平10-60272号公報、特開平10-30024号公報等参照）。

しかしながら、これらのカルボジイミド含有組成物を使用し架橋させる場合、その殆どの相手樹脂は、溶融樹脂溶液であるか、ペースト状樹

脂であるか、エマルジョン樹脂かであり、粒子そのものを硬化させることは、非常に手間がかかり困難である。

また、特開平2000-155441号公報のように、溶融混練機等でカルボジイミド化合物との反応により架橋構造を有するポリオレフィン系樹脂粒子を作製する検討もなされているが、耐熱性、耐薬品性を満たし、カルボジイミド樹脂本来の反応性能を活かした十分な粒子は、まだ見出されていない。

一般にポリマー粒子を製造する場合、(I) 公知の通り塊状重合法や溶液重合法等により得られた樹脂を、粉碎、分級を行なうことによって、目的の粒子を得るか、(II) 懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法、滴下法、これらをベースにしたシード重合法などのように、重合段階で適度な(球状)粒子を得る方法の2つに大きく大別される。

特に硬化粒子を得る場合、両者とも、架橋性ビニル系モノマー及びポリマーを添加することによって、耐熱性、耐薬品性を向上させるか、また、エポキシ樹脂等のビニル系以外の架橋性モノマー及びポリマーを使用して、耐熱性及び耐溶剤性を向上させているのが殆どである。

この場合には、耐熱性、耐溶剤性を満たすものは多々有り、液晶用スペーサや補強剤、改質剤等に実用化されているが、カルボジイミド樹脂を応用し耐熱性、耐溶剤性を満足させた粒子は無い。

更に、中にはシード重合法などを応用し、カルボキシル基、水酸基、アミノ基等の反応基を有した粒子も見出されてはいるが、(メタ)アクリル系樹脂等の様に、相手方の反応基がカルボキシル基、水酸基、アミノ基等の反応基が多いため、これらの樹脂と簡単に反応させることは不

十分であり、反応性能を十分活かした粒子、及び機械的、機能的特性を有した粒子は、まだ実用化には至っていない。

従って、本発明の目的は、粒子の硬化剤としてカルボジイミド樹脂を用いて、熱可塑性樹脂などの母粒子の形状を変形させずに、容易に粒子を硬化粒子又は半硬化粒子に変更することを可能とし、さらにカルボジイミド基が本来有する反応性能を活かし、しかも機械的、機能的特性に優れた複合粒子を提供することにある。尚、本願明細書において硬化とは、架橋等により樹脂を硬化させること、及び熱可塑性を減らし性質を安定にさせた状態にすることをいう。

発明の開示

本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、カルボジイミド基と反応し得る基（例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基等）を含有した熱可塑性樹脂などの母粒子を、その母粒子とは非溶剤であるがカルボジイミド樹脂の溶剤である水又は有機溶媒の存在下で、カルボジイミド樹脂と混合し、反応させることにより、得られた複合粒子は、母粒子表面にカルボジイミド樹脂の層が形成されており、母粒子とカルボジイミド樹脂の層とが結合され、かつ機械的、機能的特性を備えた複合粒子であることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて、完成するに至ったものである。

すなわち、本発明の第1の発明によれば、カルボジイミド基と反応可能な官能基を有する母粒子（A）と、カルボジイミド樹脂（B）とから構成される複合粒子であって、母粒子（A）の官能基とカルボジイミド

樹脂（B）のカルボジイミド基とが結合するとともに、下記の数式〔1〕で示される平均厚み径（L）が0.01～20μmの範囲でカルボジイミド樹脂（B）からなる外殻層を形成することを特徴とする複合粒子が提供される。

$$L = (L_2 - L_1) / 2 \quad [1]$$

（式中、 L_1 は母粒子の平均粒子径を、 L_2 は複合粒子の平均粒子径を示す。）

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、前記母粒子（A）の形態は、真球状又は略球状であることを特徴とする複合粒子が提供される。

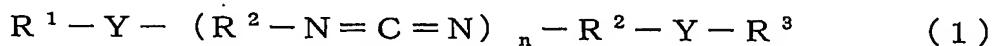
さらに、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、前記カルボジイミド樹脂（B）の分子鎖中の少なくとも1つのカルボジイミド基は、母粒子（A）の官能基と結合して外殻層を形成していることを特徴とする複合粒子が提供される。

本発明の第4の発明によれば、第1の発明において、前記母粒子（A）の官能基とカルボジイミド樹脂（B）のカルボジイミド基との結合は、カルバモイルアミド結合、イソウレア結合、グアニジン結合又はチオウレア結合の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする複合粒子が提供される。

また、本発明の第5の発明によれば、第1の発明において、前記母粒子（A）の官能基は、水酸基、カルボキシル基、アミノ基又はチオール基から選ばれる少なくとも1つの活性水素基であることを特徴とする複合粒子が提供される。

さらに、本発明の第6の発明によれば、第1の発明において、前記母粒子（A）は、熱可塑性樹脂であることを特徴とする複合粒子が提供される。

本発明の第7の発明によれば、第1の発明において、前記カルボジイミド樹脂（B）は、次の化学式（1）で示されるカルボジイミド樹脂であることを特徴とする複合粒子が提供される。



（式中、 R^1 及び R^3 は、イソシアネート基と反応し得る官能基を有する化合物から当該官能基を除いた水素又は炭素数1～40の有機残基を表し、同一或いは異なっていても良く、 R^2 は、ジイソシアネートからイソシアネート基を除いた有機残基を表し、当該ジイソシアネートは異なる種類のものであっても良い。Yは、前記イソシアネート基と前記イソシアネートと反応し得る官能基とで形成された結合を表す。nは、平均重合度であって1～100の範囲である。また、 $R^1 - Y$ 及び $Y - R^3$ は、カルボジイミド化した途中のイソシアネート基のままでも良い。）

また、本発明の第8の発明によれば、第7の発明において、前記カルボジイミド樹脂（B）は、少なくとも一種の親水性セグメントを有し、かつ水溶性であることを特徴とする複合粒子が提供される。

一方、本発明の第9の発明によれば、カルボジイミド基と反応可能な官能基を有する母粒子（A）とカルボジイミド樹脂（B）とを、前者の非溶剤であるが後者の溶剤となる有機溶媒又は水から選ばれる少なくとも一種の溶媒の存在下、後者が前者の表層部に含浸するに十分な程度に、混合又は浸漬させる第1の工程、および引き続いて、前者の官能基と

後者のカルボジイミド基との反応により母粒子（A）の表面にカルボジイミド樹脂（B）からなる外殻層が母粒子（A）を覆うように形成する第2の工程を包含することを特徴とする第1～8のいずれかの発明に係る複合粒子の製造方法が提供される。

また、本発明の第10の発明によれば、第9の発明において、前記母粒子（A）は、予め、懸濁重合、乳化重合、分散重合又はシード重合法により得られた粒子であることを特徴とする複合粒子の製造方法が提供される。

さらに、本発明の第11の発明によれば、第9の発明の、第1の工程において、カルボジイミド樹脂（B）を有機溶媒又は水から選ばれる少なくとも一種の溶媒に溶解させて得られる溶液中に、母粒子（A）を浸漬することを特徴とする複合粒子の製造方法が提供される。

本発明は、上記した如く、カルボジイミド基と反応可能な官能基を有する母粒子（A）と、カルボジイミド樹脂（B）とから構成される複合粒子であって、母粒子（A）の官能基とカルボジイミド樹脂（B）のカルボジイミド基とが結合するとともに、平均厚み径（L）が0.01～20 μm の範囲でカルボジイミド樹脂（B）からなる外殻層を形成することを特徴とする複合粒子、及びそれらの製造方法などに係わるものであるが、その好ましい態様としては、次のものが包含される。

（1）第1の発明において、コア／シェル構造を有することを特徴とする複合粒子。

（2）第1の発明において、前記母粒子（A）の平均粒径は、0.01～10,000 μm であることを特徴とする複合粒子。

(3) 第1の発明において、前記母粒子(A)は、30～2000当量の官能基を有することを特徴とする複合粒子。

(4) 第1の発明において、複合粒子は、硬化型反応性粒子又は半硬化粒子であることを特徴とする複合粒子。

(5) 第1の発明において、前記カルボジイミド樹脂(B)の分子鎖中に、ウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、アミド結合又はカルボジイミド結合の中から選ばれる少なくとも1種の結合基を有することを特徴とする複合粒子。

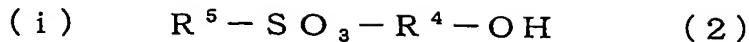
(6) 第1の発明において、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、密着性、粘着性、接着性又は溶液分散性の中から選ばれる少なくとも1つの特性を具備することを特徴とする複合粒子。

(7) 第6の発明において、前記熱可塑性樹脂は、スチレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体、他のビニル系重合体の付加重合による共重合体、水素移動重合による重合体、ポリ縮合による重合体、又は付加縮合による重合体のいずれかであることを特徴とする複合粒子。

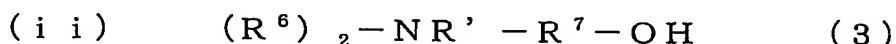
(8) 第7の発明において、前記カルボジイミド樹脂(B)は、50～1000当量のカルボジイミド(—N C N—)基を有することを特徴とする複合粒子。

(9) 第7の発明において、前記カルボジイミド樹脂(B)は、平均分子量が200～100,000であることを特徴とする複合粒子。

(10) 第8の発明において、前記親水性セグメントは、前記化学式(1)において、R¹又はR³は、次の化学式(2)～(5)で表される残基の少なくとも一種であることを特徴とする複合粒子。



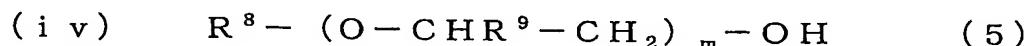
(式中、 R^4 は、1～10のアルキレン基を、 R^5 は、アルカリ金属をそれぞれ示す)で表される、反応性ヒドロキシル基を少なくとも一つ有するアルキルスルホン酸塩の残基



(式中、 R^6 は、炭素数1～4の低級アルキル基を、 R^7 は、炭素数1～10のアルキレン基又はオキシアルキレン基を、 R' は、四級化剤由来の基をそれぞれ示す)で表されるジアルキルアミノアルコールの残基の四級塩



(式中、 R^6 、 R^7 及び R' は、上記化学式(3)と同様の基を示す)で表されるジアルキルアミノアルキルアミンの残基の四級塩



(式中、 R^8 は、炭素数1～4の低級アルキル基を、 R^9 は、水素原子又はメチル基を、 m は、2～30の範囲をそれぞれ示す)で表される、反応性ヒドロキシル基を少なくとも1つ有する、アルコキシ基末端封止されたポリ(アルキレンオキサイド)の残基

(1 1) 第9の発明において、前記母粒子(A)の形態は、真球状又は略球状であることを特徴とする複合粒子の製造方法。

(1 2) 第9の発明において、前記母粒子(A)は、熱可塑性樹脂であることを特徴とする複合粒子の製造方法。

(1 3) 上記(1 2)の発明において、前記熱可塑性樹脂は、ステレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体、他のビニル系重合体の付加重

合による共重合体、水素移動重合による重合体、ポリ縮合による重合体、又は付加縮合による重合体のいずれかであることを特徴とする複合粒子の製造方法。

(14) 第9の発明において、母粒子(A)とカルボジイミド樹脂(B)との混合比は、母粒子(A)の官能基1当量に対して、カルボジイミド樹脂(B)のカルボジイミド基が0.1~20当量であることを特徴とする複合粒子の製造方法。

(15) 第9の発明において、前記母粒子(A)の官能基は、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、又はチオール基から選ばれる少なくとも1つの活性水素基であることを特徴とする複合粒子の製造方法。

(16) 第9の発明において、カルボジイミド樹脂(B)は、平均分子量が200~100,000であることを特徴とする複合粒子の製造方法。

(17) 第9の発明において、カルボジイミド樹脂(B)は、少なくとも一種の親水性セグメントを有し、かつ水溶性であることを特徴とする複合粒子の製造方法。

(18) 上記(17)の発明において、親水性セグメントは、前記化学式(1)において、R¹又はR³は、前記化学式(2)~(5)で表される残基の少なくとも一種であることを特徴とする複合粒子の製造方法。

(19) 第9の発明において、前記溶媒は、水、水-低級アルコール混合物又はトルエンのいずれかであることを特徴とする複合粒子の製造方法。

(20) 第9の発明において、前記溶媒は、ジメチルホルムアミド

(D M F)、テトラヒドロフラン (T H F)、メチルエチルケトン (M E K)、メチルイソブチルケトン (M I B K)、アセトン、N-メチル-2-ピロリドン (N M P)、ジクロロメタン若しくはテトラクロロエチレンから選ばれる少なくとも 1 種の有機溶媒、又は水と、ジメチルホルムアミド (D M F)、テトラヒドロフラン (T H F)、アセトン若しくはN-メチル-2-ピロリドン (N M P) から選ばれる少なくとも 1 種の親水性溶媒との混合物であることを特徴とする複合粒子の製造方法。

(21) 第 9 の発明の、第 1 の工程において、母粒子 (A) とカルボジイミド樹脂 (B) 以外に、さらに、分散剤、酸化防止剤、安定剤、又は乳化剤から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を添加することを特徴とする複合粒子の製造方法。

(22) 第 9 の発明の、第 2 の工程において、反応温度は、10 ~ 200 °C であることを特徴とする複合粒子の製造方法。

(23) 第 9 の発明の、第 2 の工程において、反応時間は、1 ~ 24 時間であることを特徴とする複合粒子の製造方法。

(24) 第 11 の発明において、カルボジイミド樹脂 (B) の溶液濃度は、次の計算式で算出すると、5 ~ 60 重量% であることを特徴とする複合粒子の製造方法。

$$\text{溶液濃度 (重量\%)} = 100 \times (\text{全溶液} - \text{溶媒}) / \text{全溶液}$$

(25) 第 1 ~ 8 のいずれかの発明の複合粒子を用いてなる架橋剤、耐加水分解安定剤、熱可塑性樹脂硬化剤、接着剤、コーティング剤若しくは塗料、又は液晶用スペーサ。

図面の簡単な説明

図1は、複合粒子の模式図である。

符号の説明

- 1 カルボジイミド樹脂（B）からなる外殻層
- 2 母粒子（A）由来のコア粒子

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について、項目毎に詳細に説明する。

1. 複合粒子

本発明の複合粒子は、カルボジイミド基と反応可能な官能基を有する母粒子（A）と、その表層部にカルボジイミド樹脂（B）からなる外殻層が形成された複合粒子であって、母粒子（A）とカルボジイミド樹脂（B）とは、前者の官能基（すなわち反応基）と後者のカルボジイミド基の一部が結合するとともに、母粒子（A）表面に、カルボジイミド樹脂（B）からなる外殻層が母粒子（A）を覆うように形成し、その際、下記の数式〔1〕で示される外殻層の平均厚み径（L）が0.01～20μmの範囲であることを特徴とするものである。

$$L = (L_2 - L_1) / 2 \quad [1]$$

（式中、 L_1 は母粒子の平均粒子径を、 L_2 は複合粒子の平均粒子径を示す。）

その複合粒子は、概念的な構造で示せば、図1のような構造のもので

ある。

図1において、点線内部は、母粒子（A）由来のコア粒子であり、表層部はカルボジイミド樹脂（B）からなる外殻層である。すなわち、コア／シェル構造を有する非球状又は球状の粒子である。

このカルボジイミド樹脂の層である外殻層を形成しているカルボジイミド樹脂（B）のカルボジイミド基の一部が、母粒子（A）の反応基と反応することにより結合している。ここで一分子中のカルボジイミド基の少なくとも一つが、コア粒子の内部又は表面と結合していると、耐熱性、耐溶剤性、密着性といった機能をさらに向上させることができる。

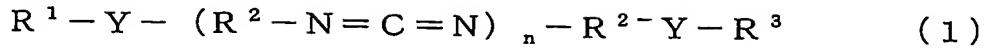
また、母粒子（A）が熱可塑性樹脂の粒子であるならば、カルボジイミド樹脂の種類により、表面にカルボジイミド樹脂からなる外殻層を残しながら内部を硬化させることができ、また、母粒子（A）の表面のみを、硬化させることもできる。

さらに、カルボジイミド樹脂の種類により、適宜、母粒子（A）表面に多くのカルボジイミド基を付加することができ、外殻層の厚みを自由にコントロールすることもできる。

また、複合粒子は、硬化した反応粒子でも、半硬化状態の反応粒子、すなわち半硬化反応粒子であってもよい。

2. カルボジイミド樹脂（B）

本発明の上記の複合粒子に係るカルボジイミド樹脂（B）は、次の化学式（1）で示されるカルボジイミド樹脂（又はポリカルボジイミド樹脂）が用いられる。



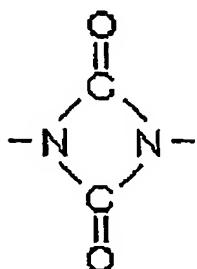
式中、 R^1 及び R^3 は、イソシアネート基と反応し得る官能基を有する化合物から当該官能基を除いた水素又は炭素数1～40の有機残基を表し、同一或いは異なっていても良く、 R^2 は、ジイソシアネートからイソシアネート基を除いた有機残基を表し、当該ジイソシアネートは異なる種類のものであっても良い。 Y は、前記イソシアネート基と前記イソシアネートと反応し得る官能基とで形成された結合を表す。 n は、平均重合度であって1～100の範囲である。また、 $R^1 - Y$ 及び $Y - R^3$ は、カルボジイミド化した途中のイソシアネート基のままで良い。

さらに、説明すると、前記化学式(1)において、 R^1 又は R^3 は、イソシアネート基と反応する官能基又は結合を有する化合物より表される残基からなる一種以上のセグメントである。

そのイソシアネート基と反応する官能基又は結合の代表的なものを例示すると、

- (a) 水酸基 $-OH$ (H_2O 含む)
- (b) メルカプト基 $-SH$
- (c) アミノ基 $-NH_2$
- (d) カルボキシル基 $-COOH$
- (e) イソシアネート基 $-NCO$
- (f) ウレタン結合 $-NHCOO-$
- (g) 尿素結合 $-NHCONH-$
- (h) アミド結合 $-NHCO-$
- (i) カルボジイミド結合 $-NCN-$

(j) イソシアネート 2 量化結合



等が挙げられる。

さらに、具体的にイソシアネート基と反応する代表的な化合物のみを例示すると、

(a) 水酸 ($-OH$) 基含有化合物では、(i) メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*s e c* ブチルアルコール、*t e r*-ブチルアルコール等の 1 値のアルコール類；(ii) エチレングリコール、プロピレンジルコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、1, 4-ブテンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレンジリコール等の飽和或いは不飽和のグリコール類；(iii) メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；(iv) 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリ

リル系单量体；(v) ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコール(メタ)アクリル系化合物類；(vi) ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等の各種ヒドロキシアルキルビニルエーテル類；(vii) アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル等の各種アリル化合物類；(viii) n-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類；(ix) ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の水酸基含有高分子類が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

(b) メルカプト基含有化合物では、(i) メタンチオール、エタンチオール、n-およびiso-プロパンチオール、n-およびiso-ブタンチオール、ペンタンチオール、ヘキサンチオール、ヘプタンチオール、オクタンチオール、ノナンチオール、デカンチオール、シクロヘキサンチオール等の脂肪族アルキル单官能チオール類；(ii) 1,4-ジチアン-2-チオール、2-(1-メルカプトメチル)-1,4-ジチアン、2-(1-メルカプトエチル)-1,4-ジチアン、2-(1-メルカプトプロピル)-1,4-ジチアン、テトラヒドロチオフェン-2-チオール、テトラヒドロチオフェン-3-チオール、ピロリジン-2-チオール、ピロリジン-3-チオール、テトラヒドロフラン-2-チオール、テトラヒドロフラン-3-チオール、ピペリジン-2-チオール、ピペリジン-3-チオール、ピペリジン-4-チオール等の複素環を有する脂肪族

チオール類；(i i i) 2-メルカプトエタノール、3-メルカプトプロパノール、チオグリセロール等のヒドロキシ基を有する脂肪族チオール類；(i v) (メタ)アクリル酸2-メルカプトエチル、(メタ)アクリル酸2-メルカプト-1-カルボキシエチル、N-(2-メルカプトエチル)アクリルアミド、N-(2-メルカプト-1-カルボキシエチル)アクリルアミド、N-(2-メルカプトエチル)メタクリルアミド、N-(4-メルカプトフェニル)アクリルアミド、N-(7-メルカプトナフチル)アクリルアミド、マイレン酸モノ2-メルカプトエチルアミド等の不飽和二重結合を有する化合物；(v) 1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 2-シクロヘキサンジチオール、エチレングリコールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオクリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、トリス(2-メルカプトエチル)イソシアヌレート、トリス(3-メルカプトプロピル)イソシアヌレート等の脂肪族ジチオール類；(v i) 1, 2-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、4-メチル-1, 2-ベンゼンジチオール、4-ブチル-1, 2-ベンゼンジチオール、4-クロロー-1, 2-ベンゼンジチオール等の芳香族ジチオール類；(v ii) また、メルカプト基を有するポリビニルアルコール変性体等のメ

ルカプト基を含有した高分子類等も挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

(c) アミノ基含有化合物では、(i) アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、モノエタノールアミン、n-プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、アニリン、シクロヘキシリルアミン、n-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、n-ヘキシリルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、n-ウンデシルアミン、n-ドデシルアミン、n-トリデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ペントデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-ヘプタデシルアミン、n-オクタデシルアミン、n-エイコシルアミン、アミノメチルトリメチルシラン、アミノメチルトリエチルシラン、アミノメチルトリプロピルシラン、アミノエチルトリメチルシラン、アミノエチルトリエチルシラン、アミノエチルトリプロピルシアン、アミノプロピルトリメチルシラン、アミノプロピルトリエチルシラン、アミノプロピルトリプロピルシラン、アミノメチルトリメトキシシラン、アミノメチルトリエトキシシラン、アミノメチルトリプロポキシシラン、アミノメチルジメトキシメチルシラン、アミノメチルジエトキシジメチルシラン、アミノメチルジメトキシジエチルシラン、アミノメチルジエトキシエチルシラン、アミノメチルメトキシジメチルシラン、アミノメチルエトキシジエチルシラン、アミノエチルジメトキシメチルシラン、アミノエチルメトキシジメチルシラン、アミノエチルジエトキシメチルシラン、アミノエ

チルエトキシジメチルシラン、アミノエチルジメトキシエチルシラン、アミノエチルメトキシジエチルシラン、アミノエチルジエトキシエチルシラン、アミノエチルエトキシジエチルシラン、アミノプロピルジメトキシメチルシラン、アミノプロピルメトキシジメチルシラン、アミノプロピルジエトキシメチルシラン、アミノプロピルエトキシジメチルシラン、アミノプロピルジメトキシエチルシラン、アミノプロピルメトキシジエチルシラン、アミノプロピルエトキシジエチルシラン、アミノメチルフェニルジメチルシラン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ_n-プロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン等の脂肪族又は芳香族アミン含有化合物；(i i)ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノメチルアクリレート、ジアクリレートとジエチルアミンの付加物、トリメチロールプロパントリエタノールアミンとジエチルアミンの付加物等のアルキルアミノアクリレート類；(i i i) (メタ) アクリルアミド、 α -エチル (メタ) アクリルアミド、N-メチル (メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル-*p*-スチレンスルホンアミド、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリ

レート、N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]ピペリジン、N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエレン]ピロリジン、N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]モルホリン、4-(N,N-ジメチルアミノ)スチレン、4-(N,N-ジエチルアミノ)スチレン、4-ビニルピリジン、2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、2-ジエチルアミノエチルビニルエーテル、4-ジメチルアミノブチルビニルエーテル、4-ジエチルアミノブチルビニルエーテルおよび6-ジメチルアミノヘキシリビニルエーテル等のアルキルアミノアルキルビニルエーテル類等が挙げられる。また、(i v)アミノ基を含有した高分子類等も挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

(d) カルボキシル基含有化合物では、(i) ギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ吉草酸、ヘキサン酸などの飽和脂肪族モノカルボン酸類；(i i) シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸類；(i i i) 2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、3-アクリロイルオキシプロピルフタル酸等のエステル基を有する有機カルボン酸類；(i v) 安息香酸、トルイル酸、サリチル酸等の炭素環カルボン酸類；(v) フランカルボン酸、チオフェンカルボン酸、ピリジンカルボン酸等の複素環カルボン酸類；(v i) アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチルなど各種の不飽和モノないしジカルボン酸類又は不飽和二塩基酸類；(v i i) 無水酢酸、無水コハク酸、無水フタル酸などのカルボン酸由来の酸無水物類；(v i i i) ポリアクリル酸、ポリメ

タクリル酸等の高分子カルボン酸類等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

(e) イソシアネート基含有化合物では、(i) シクロヘキシリソシアネート、n-デシルイソシアネート、n-ウンデシルイソシアネート、n-ドデシルイソシアネート、n-トリデシルイソシアネート、n-テトラデシルイソシアネート、n-ペンタデシルイソシアネート、n-ヘキサデシルイソシアネート、n-ヘプタデシルイソシアネート、n-オクタデシルイソシアネート、n-エイコシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等が挙げられ、また、(ii) カルボジイミド化樹脂に使用されるようなイソシアネート基を2個以上有するイソシアネート化合物等も挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

また、(f)～(j)のイソシアネート基と反応する代表的な結合基を有する化合物は、上記(a)～(e)で記述したような化合物と各種イソシアネート化合物とを加熱（又は触媒存在下で加熱）して重合反応することで得ることができる。

尚、イソシアネート基と反応する代表的な化合物は、上記(a)～(j)に記載のものに限らず、イソシアネート基と反応する官能基又は結合を有する化合物（例えば酸無水物類や不飽和2重結合を有する化合物等）であれば、特に制限は無く、2種以上を併用しても良い。

また、前記化学式(1)において、R¹又はR³は、上記(a)～(j)の官能基又は結合を有する化合物より表される残基であれば、Yの結合は、

(a') ウレタン結合 $-NHCOO-$

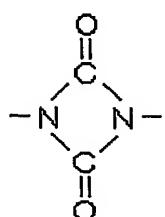
(b') チオウレタン結合 $-NHCSO-$

(c') 尿素結合 $-NHCONH-$

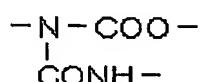
(d') アミド結合 $-NHCO-$

(e') カルボジイミド結合 $-NCN-$ (触媒下)

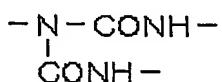
イソシアネート 2 量化結合



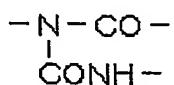
(f') アロファネート結合



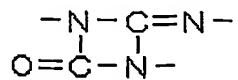
(g') ビュレット結合



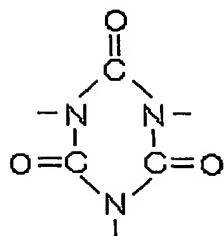
(h') アシル尿素結合



(i') ウレトニイミン結合



(j') イソシアネート 3 量化結合



等が挙げられる。

前記の化学式（1）で示されるカルボジイミド樹脂は、平均分子量が、200～100,000であり、好ましくは、500～50,000であり、更に好ましくは600～10,000であり、最良は1000～5000である。

また、カルボジイミド樹脂一分子中のカルボジイミド基数は1～10個、好ましくは2～80個、更に好ましくは3～50個、最良は4～30個である。

また、本発明に係る上記のカルボジイミド化合物（カルボジイミド樹脂）を製造するための原料のイソシアネートとしては、イソシアネート基を少なくとも2個以上有するイソシアネートが挙げられ、好ましくは二官能のイソシアネート、ヘキサメチレンメチレンジイソシアネート（HDIと略称することもある）、水添キシリレンジイソシアネート（H₆XDI）、キシリレンジイソシアネート(XDI)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMHDI)、1,12-ジイソシアネートドデカン(DDI)、ノルボルナンジイソシアネート(NBDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMXDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、2,4,6-トリイソブ

ロピルフェニルジイソシアネート（TIDI）、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、トリレンジイソシアネート（TDI）、水添トリレンジイソシアネート（HTDI）等から選ばれる1種又は2種以上のイソシアネートである。

さらに、本発明に係るカルボジイミド化合物（カルボジイミド樹脂）を製造するには、先ず、上記のイソシアネートをカルボジイミド化触媒の存在下で加熱することにより製造する。

そのカルボジイミド化触媒としては、カルボジイミド化できる触媒であれば特に限定されないが、有機リン系化合物が好適であり、特に活性の面でfosfotrenオキシド類が好ましい。

具体的には、3-メチル-1-フェニル-2-fosfotren-1-オキシド、3-メチル-1-エチル-2-fosfotren-1-オキシド、1, 3-ジメチル-2-fosfotren-1-オキシド、1-フェニル-2-fosfotren-1-オキシド、1-エチル-2-fosfotren-1-オキシド及びこれらの二重結合異性体を例示することができ、中でも工業的に入手可能な3-メチル-1-フェニル-2-fosfotren-1-オキシドが好ましい。尚、カルボジイミド化触媒の添加時期は、加熱前、加熱途中、加熱後など特に指定は無いが、安全的観点から比較的低温時に添加するのが好ましい。

また、前記したように、本発明に係るカルボジイミド化合物（カルボジイミド樹脂）を製造するには、先ず、上記のイソシアネートをカルボジイミド化触媒の存在下で加熱することにより製造する。その場合には

、無溶媒下で合成を行なっても良いし、溶媒下で行っても良い。また、反応途中で溶媒を添加しても良い。その場合は使用用途に応じて適宜選択すれば良い。

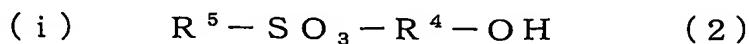
その具体的な溶媒としては、代表的なものを例示すると、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類；ペンタン、2-メチルブタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、2-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン、ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、2, 2, 3-トリメチルペンタン、デカン、ノナン、シクロペンタン、メチルシクロ pentan、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、p-メンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、テトラブロムエタン等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル、ジメチルエーテル、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；ニトロプロペン、ニトロベンゼン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の硫黄、窒素含有有機化合物類等が挙げられる。合成時にイソシアネート基及びカルボジイミド基に支障を与えないものであれば特に制限されることは無く、重合方法の用途に合った溶媒を適宜選択すれば良い。また、これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

さらに、合成終了後、カルボジイミド樹脂末端を、次に記述する水性

化セグメント等で封止していれば、稀釀剤として上記溶媒のほか、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、*t e r t*-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、*t e r t*-ペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサンノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテルアルコール類等も使用可能である。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。但し、稀釀の際はカルボジイミド基の反応性が高い為、比較的低温であることが好ましい。

一方、近年環境的配慮から、本発明に係るカルボジイミド化合物（カルボジイミド樹脂）には、水溶性のポリカルボジイミドも、好ましく用いられる。

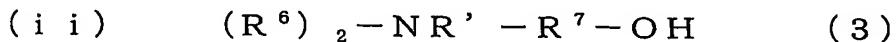
そのような水溶性のポリカルボジイミドは、前記の化学式（1）において、例えば、R¹又はR³が、親水性セグメントとして次で示される残基の少なくとも一種が用いられる。



(式中、R⁴は、1～10のアルキレン基を、R⁵は、アルカリ金属を

それぞれ示す) で表される、反応性ヒドロキシル基を少なくとも一つ有するアルキルスルホン酸塩の残基。

このアルキルスルホン酸塩としては、例えばヒドロキシエタンスルホン酸ナトリウムやヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウム等が挙げられ、ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウムが好ましい。



(式中、 R^6 は、炭素数1～4の低級アルキル基を、 R^7 は、炭素数1～10のアルキレン基又はオキシアルキレン基を、 R' は、四級化剤由来の基をそれぞれ示す) で表されるジアルキルアミノアルコールの残基の四級塩。

このジアルキルアミノアルコールとしては、例えば2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、3-ジエチルアミノ-2-プロパノール、5-ジエチルアミノ-2-プロパノールや、2-(ジ-n-ブチルアミノ)エタノール等が挙げられ、2-ジメチルアミノエタノールが好ましい。

尚、四級化剤として、ジメチル硫酸やp-トルエンスルホン酸メチル等が挙げられる。

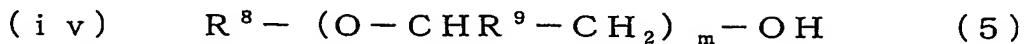


(式中、 R^6 及び R^7 及び R' は、上記化学式(3)と同様の基を示す) で表されるジアルキルアミノアルキルアミンの残基の四級塩。

このジアルキルアミノアルキルアミンとしては、3-ジメチルアミノ-n-プロピルアミン、3-ジエチルアミノ-n-プロピルアミン、2

(ジエチルアミノ)エチルアミン等が挙げられ、特に3-ジメチルアミノ-n-プロピルアミンが好ましい。

尚、四級化剤として、ジメチル硫酸やp-トルエンスルホン酸メチル等が挙げられる。



(式中、R⁸は、炭素数1～4の低級アルキル基を、R⁹は、水素原子又はメチル基を、mは、2～30の範囲をそれぞれ示す)で表される、反応性ヒドロキシル基を少なくとも1つ有する、アルコキシ基末端封止されたポリ(アルキレンオキサイド)の残基。

このポリ(アルキレンオキサイド)として、例えばポリ(エチレンオキサイド)モノメチルエーテル、ポリ(エチレンオキサイド)モノエチルエーテル、ポリ(エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド)モノメチルエーテル、ポリ(エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド)モノエチルエーテル等が挙げられ、ポリ(エチレンオキサイド)モノメチルエーテルが好ましい。

3. 官能基を有する母粒子(A)及びその作製方法

本発明に係る官能基を有する、例えば、熱可塑性樹脂の母粒子(A)の作製方法は、カルボジイミド基と反応し得る官能基(具体的には水酸基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基等の活性水素基など)を持った樹脂及び粒子の作製方法が挙げられ、例えば、

(1) 一般的な塊状重合、溶液重合により得られた溶液樹脂を粉碎、分級して樹脂及び粒子を得る方法

(2) 上記重合法から滴下して樹脂及び粒子（球状粒子含む）を得る方法

(3) 水溶液中で行う乳化もしくは懸濁重合により樹脂及び粒子（球状含む）を得る方法

(4) また、上記（3）とシード法等を組み合わせて樹脂及び粒子を得る方法

(5) 非水溶媒中又は水との混合溶媒中での分散重合法によって樹脂及び粒子（主に球状）を得る方法

(6) また、上記（5）とシード法等を組み合わせて樹脂及び粒子を得る方法

(7) 押し出し成形機などによりペレット状にした樹脂及び粒子やフィルム状樹脂を得る方法

(8) 射出成形機などから得られた成形品

等が挙げられるが、特に限定されるものでは無く、母粒子（A）の官能基の量、樹脂及び粒子径、成形品厚み等条件を満たしている組成物及び粒子であれば、どんな方法で作製しても良い。

尚、官能基を有する母粒子（A）の作製方法において、上記重合法により得られた粒子は、予め架橋構造を有している粒子であっても特に差し支えなく、また、粒子表面及び内部にカルボジイミド基と反応し得る官能基を有するものであれば、金属粒子、無機粒子も、母粒子（A）として、この本発明の複合粒子の製造に用いることができる。

本発明に係る母粒子（A）は、カルボジイミド基と反応し得る官能基、具体的には水酸（-OH）基、カルボキシリ（-COOH）基、アミ

ノ（-NH₂）基、チオール基（-SH）等の活性水素基を持った粒子である。

上記の母粒子は、熱可塑性樹脂であれば平均分子量が、重量平均で1000～3,000,000程度であり、粒子が、球状粒子であれば3000～500,000程度である。但し、硬化性樹脂であれば分子量分布はその限りで無い。

上記の樹脂が熱可塑性樹脂であれば、例えば、スチレン系重合体、（メタ）アクリル系重合体、他のビニル系重合体の付加重合による共重合体、水素移動重合による重合体、ポリ縮合による重合体、付加縮合による重合体などが挙げられる。

その主成分となる共重合可能な原料単量体としては、その具体的に代表的なものを例示すると、(i) スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-エチルスチレン、2、4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、3、4-ジクロロスチレンなどのスチレン類、(ii) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチルアクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル

、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリルの如き（メタ）アクリル酸エステル類、（i i i）酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、（i v）アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの（メタ）アクリル酸誘導体、（v）ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、（v i）ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類、（v i i）N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物、（v i i i）ふっ化ビニル、ふっ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、又はアクリル酸トリフルオロエチル、アクリル酸テトラフルオロプロピレルなどのフッ素アルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル類等が挙げられ、これらは単独で使用しても良いし、また、2種類以上を併用しても良い。

カルボジイミド基と反応し得る官能基としてのカルボキシル基を有するラジカル重合性单量体又は化合物としては、具体的に代表的なものを例示すると、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチルなど各種の不飽和モノないしジカルボン酸類又は不飽和二塩基酸類等が挙げられ、これらは、単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても

良い。

また、カルボジイミド基と反応し得る官能基としての水酸基を有するラジカル重合性单量体又は化合物としては、具体的に代表的なものを例示すると、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル系单量体、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコール（メタ）アクリル系化合物類、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等の各種ヒドロキシアルキルビニルエーテル類、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル等の各種アリル化合物等が挙げられ、これらは、単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

さらに、水酸基を有するポリマーとしては、具体的に代表的なものを例示すると、ポリビニルアルコール（PVA）等の完全けん化、および部分けん化樹脂、酢酸ビニルとその他のビニル单量体との共重合体とかなる酢酸エステル含有ポリマーのけん化樹脂等の水酸基含有熱可塑性樹脂が挙げられ、これらを用いてもよい。

また、カルボジイミド基と反応し得る官能基としてのアミノ基を有するラジカル重合性单量体又は化合物としては、具体的に代表的なものを例示すると、（メタ）アクリルアミド、 α -エチル（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメ

チル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル-p-スチレンスルホンアミド、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]ピペリジン、N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチレン]ピロリジン、N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]モルホリン、4-(N, N-ジメチルアミノ)スチレン、4-(N, N-ジエチルアミノ)スチレン、4-ビニルピリジン、2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、2-ジエチルアミノエチルビニルエーテル、4-ジメチルアミノブチルビニールエーテル、4-ジエチルアミノブチルビニールエーテルおよび6-ジメチルアミニヘキシリビニルエーテル等が挙げられ、これらは、単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

さらに、カルボジイミド基と反応し得る官能基としてのチオール（メルカプト）基を有するラジカル重合性单量体又は化合物としては、具体的に代表的なものを例示すると、2-プロパン-1-チオール、3-ブテン-1-チオール、4-ペンテン-1-チオール、(メタ)アクリル酸2-メルカプトエチル、(メタ)アクリル酸2-メルカプト-1-カルボキシエチル、N-(2-メルカプトエチル)アクリルアミド、N-(2-メルカプト-1-カルボキシエチル)アクリルアミド、N-(4-メルカプトフェニル)アクリルアミド、N-(7-メルカプトナフチル)アクリルアミド

、マイレン酸モノ2-メルカプトエチルアミド等の不飽和二重結合を有するメルカプト（チオール）基含有単量体又は化合物、テトラメチレンジチオール、ヘキサメチレンジチオール、オクタメチレンジチオール、デカメチレンジチオール等の2官能基以上を持った化合物とチオール（メルカプト）基と反応し得る反応基を含有し、-C=C-不飽和2重結合を有した単量体との架橋反応を有した化合物等が挙げられるが、これらは、単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。また、チオール（メルカプト）基を有するポリビニルアルコール変性体等のチオール（メルカプト）基を含有した熱可塑性樹脂等も挙げられる。

また、共重合体にカルボキシル基や水酸基やアミノ基やチオール（メルカプト）基などの複合基を導入したい場合は、前記した各種の反応基を含有した単量体を併用することによって多官能共重合体にすれば良い。更にカルボジイミド樹脂の添加量や反応温度や条件を調整することでカルボジイミド基を含めた多官能樹脂粒子ができる。

また、架橋性（硬化型）の樹脂又は粒子を作製する場合は、使用する用途に応じて多官能の不飽和二重結合を有するモノマーを架橋剤として使用しても、特に差し支えない。

具体的に代表的なものを例示すると、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-アブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-

ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールアクロキシジメタクリレート、N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルファン等の化合物が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

一方、本発明に係る樹脂及び粒子の製造に用いられ、ラジカル重合をする際に使用する重合開始剤としては、公知のラジカル重合開始剤を使用できる。

具体的に代表的なものを例示すると、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスマチルブチロニトリル、アゾビスイソバレニトリル等のアゾ系化合物等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

また、カルボジイミド基と反応可能な粒子を作製する場合、前記に記述してあるように様々な合成方法、重合方法が用いられるが、塊状重合等のように無溶媒化での合成はもちろん、溶液重合等のような溶媒下での合成を挙げることができる。

その具体的な重合溶媒として代表的なものを例示すると、水、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、1-ブタノ

ール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、*t e r t*-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、*t e r t*-ペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジェチレンブリュールモノブチルエーテル等のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類；ペンタン、2-メチルブタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、2-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、2,2,3-トリメチルペンタン、デカン、ノナン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、p-メンタン、ジシクロヘキシル、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、テトラブロムエタン等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル、ジメチルエーテル、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸類；ニトロプロペン、ニトロベンゼン、ジメチ

ルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の硫黄、窒素含有有機化合物類等が挙げられる。特に制限されることは無く、重合方法の用途に合った溶媒を、適宜選択すれば良い。また、これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

さらに、粒子を作製する場合は、使用可能な重合方法に応じて（高分子）分散剤、安定剤、乳化剤及び界面活性剤等を適宜選択し使用しても良い。

それらについて、具体的に代表的なものを例示すると、分散剤又は安定剤としては、ポリヒドロキシスチレン、ポリスチレンスルホン酸、ビニルフェノールー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレンービニルフェノールー（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のポリスチレン誘導体；ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポチエチル（メタ）アクリレート、ポリブチル（メタ）アクリレート等のポリ（メタ）アクリル酸誘導体；ポリメチルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル、ポリブチルビニルエーテル、ポリイソブチルビニルエーテル等のポリビニルアルキルエーテル誘導体；セルロース、メチルセルロース、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリ酢酸ビニル等のポリ酢酸ビニル誘導体；ポリビニルピリジン、ポリビニルピ

ロリドン、ポリエチレンイミン、ポリ-2-メチル-2-オキサゾリン等の含窒素ポリマー誘導体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のポリハロゲン化ビニル誘導体；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン誘導体等の各種疎水性又は親水性の分散剤、安定剤が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

また、乳化剤（界面活性剤）としては、ラウリル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸エステル塩、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、脂肪酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩等のアニオン系乳化剤；アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩、アルキルベタイン、アミンオキサイド等のカチオン系乳化剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等のノニオン系乳化剤等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

4. 複合粒子の作製方法

本発明の複合粒子の作製方法としては、先ず、カルボジイミド基と反応し得る官能基を含有する樹脂又は粒子を作製し、該樹脂又は粒子が溶解しない溶媒下で、その溶媒に溶解可能なポリカルボジイミド樹脂を添加し、加熱、反応させて粒子の形状を変形させることなく母粒子と結合したカルボジイミド樹脂からなる外殻層を有する複合粒子を得るもので

あり、言い替えると、その官能基を有する母粒子（A）とカルボジイミド樹脂（B）とを、前者の非溶剤であるが後者の溶剤となる水又は有機溶媒から選ばれる少なくとも一種の溶媒の存在下で、混合又は浸漬させ、後者が前者の表層部のみ又は表層部と内部の両域にまで含浸した状態とする第1の工程と、引き続いて前者の母粒子（A）の反応基と後者のカルボジイミド樹脂（B）のカルボジイミド基との反応により母粒子（A）の表面にカルボジイミド樹脂（B）からなる外殻層が母粒子（A）を覆うように形成する状態となる第2の工程とを包含することを特徴とするものである。このようにして、母粒子（A）の反応可能な官能基に結合したカルボジイミド樹脂からなる外殻層を有する複合粒子が得られる。

なお溶媒には、上記の第1の工程において、母粒子（A）とカルボジイミド樹脂（B）以外に、所望に応じて、分散剤、酸化防止剤、安定剤、又は乳化剤などを適宜選択し、添加することもできる。

具体的に代表的なものを例示すると、分散剤、安定剤、乳化剤は、前記してあるようなものと同様のものであり、他に酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、燐系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、ヒドロキノン系酸化防止剤、ヒドロキシルアミン系酸化防止剤等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

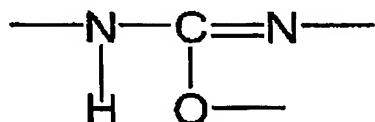
母粒子（A）の表面に、カルボジイミド樹脂からなる外殻層を形成させるために、必要なカルボジイミド樹脂（B）のカルボジイミド基の含有量は、カルボジイミド当量で50～1000であり、好ましくは80

～800、更に好ましくは100～500、最良は200～400である。

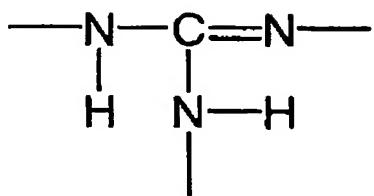
また、母粒子（A）に結合し表面に外殻層を形成させるために、必要なカルボジイミド基と反応しうる官能基を有する母粒子（A）は、官能基が当量で30～2000を満たすものが良く、好ましくは当量で50～1000、更に好ましくは当量で50～900、最良は100～500である。当量が2000超であると、カルボジイミド基との結合量が低下して、外殻層の形成が不十分になり、複合粒子としての機能が低下してしまう。

また、官能基を有する粒子としては、カルボジイミド基と反応し得る水酸基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基、エポキシ基、イソシアネート基、カルボジイミド基等の官能基を含有している粒子であれば、特に限定されず何でも良いが、中でも活性水素基であるカルボキシル基、水酸基、アミノ基、チオール基を有している粒子がカルボジイミド基と容易に反応して強固な結合基が得られるので好ましい。具体的に結合基を例示すると、

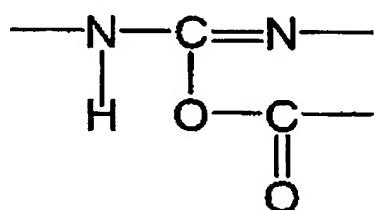
1) カルボジイミド基と水酸基であれば、イソウレア結合



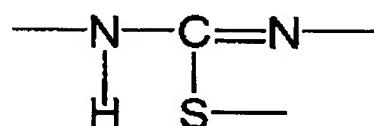
2) カルボジイミド基とアミノ基であれば、グアニジン結合



3) カルボジイミド基とカルボキシル基であれば、カルバモイルアミド結合



4) カルボジイミド基とチオール基であれば、チオウレア結合



を有する結合となる。

また、結合基の種類、触媒、高加熱化、高压化等の条件の変化により、転位反応して、更に強固な結合基（例えばアミド結合、アシルウレア結合等）に変化させることも可能である。

また、母粒子（A）は、カルボジイミド基と反応しうる反応基を粒子表面に有していればよいので、本発明に係る母粒子（A）には、金属粒子、無機粒子等のカルボジイミド基と反応しうる反応基を有しない粒子に表面処理を行い、カルボジイミド基と反応しうる反応基を付与したもの

のも含む。

官能基を有する粒子の形状としては、好ましくは、真球状又は略球状であるが、異形粒子（非球状）であってもよい。

また、母粒子（A）は、粒子径が $0.01 \sim 10,000 \mu\text{m}$ の粒子が良く、好ましくは $0.01 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、最良は $0.5 \sim 300 \mu\text{m}$ の粒子が良い。

また、反応基を有する樹脂がフィルム状の組成物であっても、そのフィルム状の厚みが上記の粒子径の範囲であれば、硬化が可能であり、組成物に結合したカルボジイミド樹脂からなる外殻層を形成することができる。

カルボジイミド樹脂の添加量は、硬化量と形成し得る外殻層の厚み及び必要なカルボジイミド基残量に左右されるが、母粒子の官能基1当量に対して、当量で $0.1 \sim 20$ を目安に添加すれば良く、好ましくは当量で $0.3 \sim 8$ 、更に好ましくは当量で $0.5 \sim 5$ が良い。

母粒子（A）の反応基とカルボジイミド樹脂（B）のカルボジイミド基との反応においては、反応温度を制御することが好ましい。反応温度は、母粒子の官能基とカルボジイミド基とが化学反応し得る最低の温度以上であれば良く、母粒子の官能基の種類、カルボジイミド樹脂の種類、溶媒の種類等に左右されるが、 $10 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲が良く、好ましくは $15 \sim 150^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $20 \sim 130^\circ\text{C}$ 、最良は $30 \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲が良い。

また、母粒子（A）中の反応基とカルボジイミド基とを結合させるに要する時間は、目的の硬化反応がほぼ完結するのに要する時間であれば

良く、使用するカルボジイミド樹脂及び添加量、樹脂（粒子）内官能基種類、溶液の粘度、及び濃度等に大きく左右されるが、例えば40℃で1～24時間、好ましくは6～24時間程度である。

樹脂又は粒子が溶解せず、カルボジイミド樹脂が溶解する溶媒は、水又は有機溶媒から選ばれる少なくとも一種の溶媒であり、使用するカルボジイミド樹脂及び添加量、樹脂（粒子）の種類及び含有する官能基の種類、使用用途等を考慮して、適宜選択すれば良い。

その具体的な溶媒としては、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、*t e r t*-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、*t e r t*-ペンチルアルコール、1-ヘキサン、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレンブリコールモノブチルエーテル等のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類；ペンタン、2-メチルブタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、2-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、n-オクタン、

イソオクタン、2, 2, 3-トリメチルペンタン、デカン、ノナン、シクロ pentan、メチルシクロ pentan、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、p-メンтан、ジシクロヘキシル、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、テトラブロムエタン等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル、ジメチルエーテル、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸類；ニトロプロペン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の硫黄、窒素含有有機化合物類等が挙げられる。好ましくは、水、メタノールやエタノールなどの炭素数1～5の低級アルコール、水と低級アルコールの混合物、トルエン、ジメチルホルムアミド(DMF)、テトラヒドロフラン(THF)、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、アセトン、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジクロロメタン、テトラクロロエチレンなどが挙げられ、さらに好ましくは、水、メタノールやエタノールなどの低級アルコール、水とメタノールやエタノールなどの低級アルコールとの混合物、水とジメチルホルムアミド(DMF)、テトラヒドロフラン(THF)、アセトン、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の親水性溶媒との混合物、トルエンなどである。これらは、特に制限されることは無く、使用用途に合った溶媒を、適宜選択すれば良い。また、これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

カルボジイミド樹脂の層である外殻層を形成させるにあたり、硬化反応時の溶液濃度は、次の式で示され、1～60重量%であり、好ましくは3～50重量%、更に好ましくは5～40重量%であり、最良は6～30重量%である。

$$\text{溶液濃度 (重量\%)} = 100 \times (\text{全溶液} - \text{溶媒}) / \text{全溶液}$$

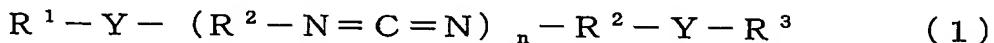
本発明の外殻層で覆われた複合粒子における外殻層の厚みは、カルボジイミドの樹脂の種類（原料イソシアネート、分子量、末端変性等）及び添加量、母粒子の種類及び添加量、合成条件等によって左右されるが、0.01～20μmにするのが良く、好ましくは0.02～10μm、更に好ましくは0.05～8μm、最良は0.1～3μmの厚みにするのが良い。

また、使用するカルボジイミド樹脂の種類、分子量、添加量、反応温度、使用する溶媒、母粒子の含有官能基量等により得られる外殻層を有する粒子の硬化性能、外殻層の厚み等を、用途に応じて調整することが可能である。

例えば、芳香族系イソシアネートを原料とするカルボジイミド樹脂を使用した場合には、高反応性を有することから比較的低温で架橋密度の高い粒子を得やすく、更に、粒子表面に得られたカルボジイミド樹脂の層である外殻層からは高い接着性（反応性）を付与することができる。

また、使用するカルボジイミド樹脂の分子量を大きくしたり、一分子中のカルボジイミド基の量を多くすると、得られる外殻層の厚みを大きくすることができ、得られる粒子の密着性、粘着性を向上させることもできる。

さらに、前述したような本発明の複合粒子に係るカルボジイミド樹脂は、次の化学式（1）で示されるカルボジイミド樹脂（又はポリカルボジイミド樹脂）が用いられるが、



式中、 R^2 で示される有機残基の種類、カルボジイミド基間中の分子長によっても反応性、架橋密度等を変化させることが可能であり、適宜選択することにより用途に合った複合粒子を得ることができる。

更に、用途に応じて使用するカルボジイミド樹脂は、単一樹脂でも良いし、使用するイソシアネート原料を2種以上とする複合カルボジイミド樹脂、单一カルボジイミド樹脂や複合カルボジイミド樹脂を2種以上混合した混合カルボジイミド樹脂を使用しても、複合粒子を得ることができる。

そして、本発明の外殻層で覆われた複合粒子の粒子径分布は、下記の式で定義される粒子径分布C V値（バラツキ度）

$$C V (\%) = (\text{標準偏差} / \text{平均粒子径}) \times 100$$

で表した場合、母粒子（A）のC V値 [MCV]とカルボジイミド樹脂の層である外殻層で覆われた複合粒子のC V値 [CCV]が、 $0.5 \leq [CCV] / [MCV] \leq 1.4$ であり、好ましくは $0.6 \leq [CCV] / [MCV] \leq 1.3$ であり、更に好ましくは $0.7 \leq [CCV] / [MCV] \leq 1.2$ であり、最良は $0.8 \leq [CCV] / [MCV] \leq 1.1$ であって、これらの範囲を満たす粒子径分布となる。言い換えれば外殻層を形成させても、粒子径分布のバラツキは少なく、母粒子径が揃っていれば外殻層を有した複合粒子も、母粒子形状

を損なわず揃った粒子となる。

また、母粒子（A）が球状粒子である場合は、本発明の外殻層で覆われた複合粒子の形状は、球の投影二次元図において、

$$1 \leq \text{長径} / \text{短径} \leq 1.2$$

を満たす球状粒子である。

尚、本明細書においては、走査電子顕微鏡（日立 S-2150 以後 SEM と称する）にて測定可能な倍率（50～10,000 倍）で写真を撮り、粒子 1 個に対して直径をランダムに 15 回測定し、長径及び短径を測定する。これをランダムに $n = 100$ 繰り返し測定し、上記式を満たすものを球状粒子と定義した。

また、粒子径測定方法は、SEM にて測定可能な倍率（50～1000 倍）で写真を撮り、ランダムに $n_1 = 500$ 個測定し、平均粒子径を測定した。

本発明の外殻層で覆われた複合粒子は、カルボジイミド基と反応し得る基（例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基等）を含有する粒子を、その粒子とは非溶剤であるがカルボジイミド樹脂の溶剤である水又は有機溶媒の存在下で、カルボジイミド樹脂と混合し加熱反応させることにより得られ、その性能面では、硬化粒子としての耐熱性と耐溶剤性の向上が、また、カルボジイミド含有粒子としての接着性と密着性、粘着性の優れた効果が得られる。

そのため、熱可塑性樹脂を硬化樹脂へ変換することもでき、また、粒子表面だけでなく、粒子内部にもカルボジイミド基を付加させることができ、より一層に複合粒子として他の物質との耐熱性、耐溶剤性、密着

性、接着性、粘着性を向上させることができる。

さらに、水溶性のポリカルボジイミドを使用すると、粒子の分散性が向上し、反応基を持った染料又は顔料をカルボジイミドと反応させることにより、色落ちのない着色が可能となる。

このような性能を保持し、複合粒子のため、架橋剤、耐加水分解安定剤、熱可塑性樹脂硬化剤、エラストマーへの添加剤、相溶化剤、接着剤、コーティング剤若しくは塗料、自動車分野や電気電子分野の補強材や助材、又は家具や建材などの広範囲な各分野に使用可能である。また、液晶用スペーサ等にも応用可能である。

さらに、複合粒子の製造方法では、乳化重合、懸濁重合、分散重合等で合成された球状粒子に、直接、簡素にカルボジイミド樹脂を取り付けることができ、コア／シェル粒子としての用途にも使用可能である。また、カルボジイミド樹脂溶液で母粒子表面をカルボジイミド樹脂層化させることができるために、未反応であった残存カルボジイミド樹脂を何度も再利用でき、経済的にも良い製造方法である。

実施例および比較例

カルボジイミド樹脂合成例、粒子合成例、及び実施例を用いて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下において特に断りのない限り「部」は「重量部」を表し、「水」は「蒸留水」の意味である。

<カルボジイミド樹脂の合成>

[カルボジイミド樹脂合成例 1]

4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 1000 g とフェニルイソシアネート 238 g とカルボジイミド化触媒 (3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド [以下合成例において同じ]) 2.5 g をトルエン 1018 g 中で混合し、70°Cで5時間反応させて、カルボジイミド樹脂溶液 (重合度 = 5) (樹脂濃度 50 重量%) を得た。カルボジイミド当量は 204/NCN であった。

[カルボジイミド樹脂合成例 2]

4, 4' -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (HMDI) 1200 g とカルボジイミド化触媒 6 g を 180°C で 21 時間反応させイソシアネート末端 4, 4' -ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド樹脂 (重合度 = 6) を得た。これにトルエンを 1027.3 g 加えカルボジイミド樹脂溶液 (樹脂濃度 50 重量%) を得た。カルボジイミド当量は 262/NCN であった。

[カルボジイミド樹脂合成例 3]

4, 4' -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (HMDI) 100.4 g とジブチルアミン 51.7 g とカルボジイミド化触媒 5.5 g を 180°C で 36 時間反応させ、ジブチル基末端カルボジイミド樹脂 (重合度 = 20) を得た。これにトルエン 976.1 g を加えカルボジイミド樹脂溶液 (樹脂濃度 50 重量%) を得た。カルボジイミド当量は 244/NCN であった。

[カルボジイミド樹脂合成例 4]

2, 6-トリレンジイソシアネート (TDI) 1000 g と重合度 $m = 12$ のポリオキシエチレンモノメチルエーテル 402.3 g を 50°C で 1 時間反応させた後、カルボジイミド化触媒 10 g を加え、トルエン 1165.2 g 中で 85°C で 6 時間反応させ、メチル基末端カルボジイミド樹脂溶液（重合度 = 15）（樹脂濃度 50 重量%）を得た。カルボジイミド当量は 216/NCN であった。

[カルボジイミド樹脂合成例 5]

m -テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) 800 g とカルボジイミド化触媒 16 g を 180°C で 20 時間反応させイソシアネート末端 m -テトラメチルキシリレンカルボジイミド樹脂（重合度 = 5）を得た。ついで得られたカルボジイミド 679.8 g とヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウム 177.1 g を 100°C で 24 時間反応させた。これに蒸留水 571.3 g を徐々に入れ黄褐色透明のカルボジイミド樹脂溶液（樹脂濃度 60 重量%）を得た。カルボジイミド当量は 314/NCN であった。

[カルボジイミド樹脂合成例 6]

m -テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) 800 g とカルボジイミド化触媒 16 g を 180°C で 26 時間反応させイソシアネート末端 m -テトラメチルキシリレンカルボジイミド樹脂（重合度

= 10) を得た。ついで得られたカルボジイミド 668.9 g と重合度 m = 12 のポリオキシエチレンモノメチルエーテル 333.9 g を 140°C で 6 時間反応させた。これに蒸留水 668.5 g を徐々に入れ、黄褐色透明のカルボジイミド樹脂溶液（樹脂濃度 60 重量%）を得た。カルボジイミド当量は 336 / NCN であった。

[カルボジイミド樹脂合成例 7]

2, 6-トリレンジイソシアネート (TDI) 800 g と重合度 m = 8 のポリオキシエチレンモノメチルエーテル 441.4 g と 50°C で 1 時間初期反応させた後、カルボジイミド化触媒 8 g を加え 85°C で 6 時間反応させ末端封止したカルボジイミド樹脂（重合度 = 7）を得た。これに蒸留水 709.6 g を徐々に入れ、淡黄色透明のカルボジイミド樹脂溶液（樹脂濃度 60 重量%）を得た。カルボジイミド当量は 265 / NCN であった。

[カルボジイミド樹脂合成例 8]

4, 4'-ジシクロヘキシリメタンジイソシアネート (HMDI) 800 g とカルボジイミド化触媒 4 g を 180°C で 45 時間反応させイソシアネート末端 4, 4'-ジシクロヘキシリメタンカルボジイミド樹脂（重合度 = 15）を得た。ついで得られたカルボジイミド 674.0 g と重合度 m = 15 のポリオキシエチレンモノメチルエーテル 264.1 g を 140°C で 6 時間反応させた。これに蒸留水 625.4 g を徐々に入れ淡黄色透明のカルボジイミド樹脂溶液（樹脂濃度 60 重量%）を得

た。カルボジイミド当量は 328 / NCN であった。

カルボジイミド樹脂の合成例 1 ~ 8 のまとめを次の表 1 に示す。

表 1

カルボジイミド 合成例	原料ジイソシアネート	カルボジイミド 重合度	末端封止 セグメント原料	NCN当量	溶媒
合成例1	MDI	5	フェニルイソシアネート	204	トルエン
合成例2	HMDI	6	無(イソシアネート)	262	トルエン
合成例3	HMDI	20	ジブチルアミン	244	トルエン
合成例4	TDI	15	ポリオキシエチレンモノメチルエーテル	216	トルエン
合成例5	TMXDI	5	ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウム	314	水
合成例6	TMXDI	10	ポリオキシエチレンモノメチルエーテル	336	水
合成例7	TDI	7	ポリオキシエチレンモノメチルエーテル	265	水
合成例8	HMDI	15	ポリオキシエチレンモノメチルエーテル	328	水

<母粒子の試作例>

[試作粒子例 1] (比較例 1)

500 ml フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 70 °C で約 18 時間加熱を行った。

スチレン 60.0 部

メタクリル酸 40.0 部

メタノール 100.0 部

アゾビス 2-メチルブチロニトリル (ABNE) 1.0 部

その後、放冷し、反応樹脂溶液をステンレス製のトレーに採取した。

次に 60°C の乾燥機に入れ約 24 時間乾燥させてカルボキシル基含有樹脂を得た。この樹脂を公知の粉碎機、分級機を使って母粒子 1 を得た。

この粒子の粒度分布（日機装 マイクロトラック 9320HRA）を測定したところ体積分布で平均粒径が 12.12 μm であった。また、SEM（日立製 S-2150）にて形状を観察したところ異形粒子群であった。尚、この粒子の一部を比較例 1 とした。

[試作粒子例 2] (比較例 2)

500mL フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 70°C で、約 18 時間加熱を行った。

メタクリル酸メチル	50.0 部
アクリル酸	50.0 部
メタノール	100.0 部
アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)	4.0 部

その後、放冷し、反応樹脂溶液をステンレス製のトレーに採取した。次に 60°C の乾燥機に入れ約 24 時間乾燥させてカルボキシル基含有樹脂を得た。この樹脂を公知の粉碎機、分級機を使って母粒子 2 を得た。

この粒子の粒度分布（日機装 マイクロトラック 9320HRA）を測定したところ、体積分布で平均粒径が 14.38 μm であった。また、SEM（日立製 S-2150）にて形状を観察したところ、異形粒子群であった。尚、この粒子の一部を比較例 2 とした。

[試作粒子例 3] (比較例 3)

ポリビニルアルコール（クラレ製 PVA-210 部分けん化品）

粗粒子から公知の粉碎機、分級機を使って母粒子 3 を得た。

この粒子の粒度分布（日機装 マイクロトラック 9320HRA）を測定したところ、体積分布で平均粒径が 48.24 μm であった。また、SEM（日立製 S-2150）にて形状を観察したところ、異形粒子群であった。尚、この粒子の一部を比較例 3 とした。

<球状粒子の試作例>

[試作粒子例 4] (比較例 4)

500 ml フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、窒素にて溶存酸素を置換した後、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 75 °C で約 15 時間加熱をしてスチレンーメタクリル酸共重合粒子溶液を得た。

スチレン	48.2 部
メタクリル酸	20.6 部
メタノール	179.8 部
エタノール	29.9 部
水	59.8 部
アゾビス 2-メチルブチロニトリル (ABNE)	2.0 部
スチレンーメタクリル系共重合樹脂溶液	75.0 部

(但し、スチレンーメタクリル系共重合樹脂溶液は、スチレン：メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル = 2 : 8 40 重量% メタノール溶液である。)

次に、この粒子溶液を公知の吸引ろ過設備を使って水—メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度洗浄—ろ過を繰り返して真空乾燥後、母粒子4を得た。この粒子をSEM（日立製 S—2150）にて形状を観察し、球状粒子指数を測定したところ、1.03であり球状の粒子群であった。また、粒子径を測定したところ、平均粒子径が1.56μmであった。尚、この紛体粒子の一部を比較例4とした。

[試作粒子例5]（比較例5）

500mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、窒素にて溶存酸素を置換した後、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度80℃で約15時間加熱をしてスチレン—メタクリル酸共重合粒子溶液を得た。

スチレン	48.2部
メタクリル酸	20.6部
メタノール	220.8部
水	55.2部
アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）	1.6部
スチレン—メタクリル系共重合樹脂溶液	62.8部

(但し、スチレン—メタクリル系共重合樹脂溶液は、スチレン：メタクリル酸2—ヒドロキシエチル=2：8 40重量%メタノール溶液である。)

次に、この粒子溶液を公知の吸引ろ過設備を使って水—メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度洗浄—ろ過を繰り返して真空乾燥後、

母粒子 5 を得た。この粒子を SEM (日立製 S-2150) にて形状を観察し、球状粒子指数を測定したところ、1.05 であり球状の粒子群であった。また、粒子径を測定したところ平均粒子径が 5.82 μm であった。尚、この紛体粒子の一部を比較例 5 とした。

[試作粒子例 6] (比較例 6)

500 ml フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、窒素にて溶存酸素を置換した後、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 80 °C で約 15 時間加熱をしてスチレンーアクリル酸共重合粒子溶液を得た。

スチレン	48.2 部
アクリル酸	20.6 部
メタノール	162.0 部
エタノール	54.0 部
水	54.0 部
アゾビス 2-メチルブチロニトリル (A B N E)	3.1 部
スチレンーメタクリル系共重合樹脂溶液	60.0 部

(但し、スチレンーメタクリル系共重合樹脂溶液は、スチレン：メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル = 2 : 8 40 重量% メタノール溶液である。)

次に、この粒子溶液を公知の吸引ろ過設備を使って水-メタノール混合溶液 (3 : 7) で 3 ~ 5 回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、母粒子 6 を得た。この粒子を SEM (日立製 S-2150) にて形状

を観察し、球状粒子指数を測定したところ、1.07であり球状の粒子群であった。また、粒子径を測定したところ、平均粒子径が12.91 μm であった。尚、この紛体粒子の一部を比較例6とした。

[試作粒子例7] (比較例7)

500mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、窒素にて溶存酸素を置換した後、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度62°Cで約15時間加熱をしてスチレンーメタクリル酸共重合粒子溶液を得た。

スチレン	61.9部
メタクリル酸	6.9部
メタノール	90.3部
アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)	1.6部
スチレンーメタクリル系共重合樹脂溶液	90.7部

(但し、スチレンーメタクリル系共重合樹脂溶液は、スチレン：メタクリル酸2-ヒドロキシエチル=2:8 40重量%メタノール溶液である。)

次に、この粒子溶液を公知の吸引ろ過設備を使ってメタノールで3~5回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、母粒子7を得た。この粒子をSEM(日立製 S-2150)にて形状を観察し、球状粒子指数を測定したところ、1.03であり球状の粒子群であった。また、粒子径を測定したところ、平均粒子径が6.83 μm であった。尚、この紛体粒子の一部を比較例7とした。

[試作粒子例 8] (比較例 8)

1000 ml フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、窒素にて溶存酸素を置換した後、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 70°C で約 15 時間加熱をしてスチレンーメタクリル酸共重合粒子溶液を得た。

スチレン	133.4 部
メタクリル酸	4.2 部
メタノール	180.6 部
アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)	4.0 部
スチレンーメタクリル系共重合樹脂溶液	181.4 部

(但し、スチレンーメタクリル系共重合樹脂溶液は、スチレン：メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル = 2 : 8 40 重量% メタノール溶液である。)

次に、この粒子溶液を公知の吸引ろ過設備を使ってメタノールで 3 ~ 5 回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、母粒子 8 を得た。この粒子を SEM (日立製 S-2150) にて形状を観察し、球状粒子指数を測定したところ、1.02 であり球状の粒子群であった。また、粒子径を測定したところ、平均粒子径が 4.43 μm であった。尚、この紛体粒子の一部を比較例 8 とした。

これらの試作粒子例 1 ~ 8 のまとめを次の表 2 に示す。

表 2

	粒子含有官能基	官能基当量	使用原料
試作粒子例1	カルボキシル基	215/COOH	ステレン・メタクリル酸
試作粒子例2	カルボキシル基	144/COOH	メタクリル酸メチル・アクリル酸
試作粒子例3	水酸基	56/OH	PVA
試作粒子例4	カルボキシル基	287/COOH	ステレン・メタクリル酸
試作粒子例5	カルボキシル基	287/COOH	ステレン・メタクリル酸
試作粒子例6	カルボキシル基	240/COOH	ステレン・アクリル酸
試作粒子例7	カルボキシル基	860/COOH	ステレン・メタクリル酸
試作粒子例8	カルボキシル基	2867/COOH	ステレン・メタクリル酸

<複合粒子の合成例>

[実施例 1]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度35℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 1 8.0部

合成例1のカルボジイミド樹脂溶液 60.0部

トルエン 90.0部

次に公知の吸引ろ過設備を使って、トルエンで3～5回程度洗浄ろ過を繰り返して、真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200PC）で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 2]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 55°C で約 15 時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 1	8.0 部
合成例 2 のカルボジイミド樹脂溶液	78.0 部
トルエン	52.0 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って、トルエンで 3 ~ 5 回程度洗浄ろ過を繰り返して、真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200PC）で測定したところ、波長 2150 (1/cm) 前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 3]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 50°C で約 15 時間加熱を行いカルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 1	5.0 部
合成例 5 のカルボジイミド樹脂溶液	48.0 部
水	39.0 部
メタノール	58.0 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って、水 - メタノール混合溶液 (3 : 7) で 3 ~ 5 回程度洗浄ろ過を繰り返して、真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-I

R 8 2 0 0 P C) で測定したところ、波長 2 1 5 0 (1/cm) 前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 4]

3 0 0 m l フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 4 0 ℃で約 1 5 時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 2 8. 0 部

合成例 1 のカルボジイミド樹脂溶液 4 6. 0 部

トルエン 6 9. 0 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って、トルエンで 3 ~ 5 回程度洗浄ろ過を繰り返して、真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 F T - I R 8 2 0 0 P C）で測定したところ、波長 2 1 5 0 (1/cm) 前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 5]

3 0 0 m l フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 5 0 ℃で約 1 5 時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 2 5. 0 部

合成例 2 のカルボジイミド樹脂溶液 7 2. 0 部

トルエン 4 8. 0 部

次に公知の吸引ろ過設備を使ってトルエンで3～5回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200PC）で測定したところ、波長2150（ cm^{-1} ）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例6]

300mLフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度45°Cで約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子2 5.0部

合成例7のカルボジイミド樹脂溶液 62.0部

水 61.0部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水で3～5回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200PC）で測定したところ、波長2150（ cm^{-1} ）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例7]

300mLフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度90°Cで約15時間加熱を行いカルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 3	2 . 0 部
合成例 1 のカルボジイミド樹脂溶液	5 2 . 2 部
トルエン	7 8 . 3 部

次に公知の吸引ろ過設備を使ってトルエンで3～5回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200 PC）で測定したところ、波長2150（ cm^{-1} ）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 8]

300mL フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度105℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 3	2 . 0 部
合成例 2 のカルボジイミド樹脂溶液	1 1 2 . 0 部
トルエン	7 5 . 0 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って、トルエンで3～5回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200 PC）で測定したところ、波長2150（ cm^{-1} ）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 9]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子4	6.0部
合成例5のカルボジイミド樹脂溶液	54.7部
水	43.7部
メタノール	56.6部

次に公知の吸引ろ過設備を使って、水—メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度洗浄—ろ過を繰り返して、真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製FT-IR 8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例10]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子4	8.0部
合成例6のカルボジイミド樹脂溶液	56.9部
水	45.6部
メタノール	68.3部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水—メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度洗浄—ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。

尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 F T - I R 8 2 0 0 P C）で測定したところ、波長 2 1 5 0 ($1/\text{cm}$) 前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 1 1]

3 0 0 m l フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 4 0 °C で約 1 5 時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 4	6 . 0 部
合成例 7 のカルボジイミド樹脂溶液	6 9 . 3 部
水	5 5 . 3 部
メタノール	8 3 . 0 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水-メタノール混合溶液（3 : 7）で 3 ~ 5 回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 F T - I R 8 2 0 0 P C）で測定したところ、波長 2 1 5 0 ($1/\text{cm}$) 前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 1 2]

3 0 0 m l フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 4 5 °C で約 1 5 時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 5	6 . 0 部
-------	---------

合成例 5 のカルボジイミド樹脂溶液	4 3 . 8 部
水	3 5 . 0 部
メタノール	5 2 . 6 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水—メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度洗浄—ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT—I R 8 2 0 0 P C）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 1 3]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度45°Cで約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 5	6 . 0 部
合成例 6 のカルボジイミド樹脂溶液	4 6 . 8 部
水	3 7 . 5 部
メタノール	5 6 . 2 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水—メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度洗浄—ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT—I R 8 2 0 0 P C）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 14]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 35°C で約 15 時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 5	7.0 部
合成例 7 のカルボジイミド樹脂溶液	32.3 部
水	25.9 部
メタノール	38.8 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水—メタノール混合溶液（3：7）で 3～5 回程度洗浄—ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT—I R 8200 P C）で測定したところ、波長 2150 (cm^{-1}) 前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 15]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 45°C で約 15 時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 6	7.0 部
合成例 5 のカルボジイミド樹脂溶液	45.8 部
水	36.7 部
メタノール	55.0 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水—メタノール混合溶液（3：7）

で3～5回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。

尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200PC）で測定したところ、波長2150（ cm^{-1} ）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例16]

300mLフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子6	7.0部
合成例6のカルボジイミド樹脂溶液	49.0部
水	39.2部
メタノール	58.8部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水-メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200PC）で測定したところ、波長2150（ cm^{-1} ）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例17]

300mLフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度40℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 6	6 . 0 部
合成例 7 のカルボジイミド樹脂溶液	3 3 . 2 部
水	2 6 . 5 部
メタノール	3 9 . 8 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水—メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度洗浄—ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT—I R 8 2 0 0 P C）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 18]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度45°Cで約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 1	9 . 0 部
合成例 3 のカルボジイミド樹脂溶液	4 1 . 0 部
トルエン	6 1 . 5 部

次に公知の吸引ろ過設備を使ってトルエンで3～5回程度洗浄—ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT—I R 8 2 0 0 P C）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 19]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度40°Cで約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 2	8.0 部
合成例 4 のカルボジイミド樹脂溶液	48.0 部
トルエン	72.0 部

次に公知の吸引ろ過設備を使ってトルエンで3~5回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200 PC）で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 20]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50°Cで約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 4	15.0 部
合成例 8 のカルボジイミド樹脂溶液	68.6 部
水	102.9 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水で3~5回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200 PC）で測定したところ、波

長 2150 (1/cm) 前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 21]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 50°C で約 15 時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 5	12.0 部
合成例 8 のカルボジイミド樹脂溶液	54.8 部
水	109.6 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水で 3 ~ 5 回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200 PC）で測定したところ、波長 2150 (1/cm) 前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 22]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 45°C で約 15 時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 6	12.0 部
合成例 8 のカルボジイミド樹脂溶液	54.7 部
水	109.3 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水で3～5回程度洗浄ーろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200PC）で測定したところ、波長2150（ cm^{-1} ）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例23]

300mLフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度55°Cで約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子7	12.0部
合成例5のカルボジイミド樹脂溶液	29.3部
水	38.2部
メタノール	49.9部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水-メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度洗浄ーろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200PC）で測定したところ、波長2150（ cm^{-1} ）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例24]

300mLフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50°Cで約15時間加熱を行い、カ

ルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 7	1 4 . 0 部
合成例 6 のカルボジイミド樹脂溶液	2 7 . 4 部
水	3 5 . 5 部
メタノール	4 6 . 5 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水一メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度洗浄一ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200 P C）で測定したところ、波長 2150 (cm^{-1}) 前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 25]

300 ml フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度40°Cで約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 7	1 6 . 0 部
合成例 7 のカルボジイミド樹脂溶液	3 2 . 9 部
水	4 2 . 6 部
メタノール	5 5 . 8 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水一メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度洗浄一ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200 P C）で測定したところ、波長 2150 (cm^{-1}) 前後でカルボ

ジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[実施例 26]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 50°C で約 15 時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 7 16.0 部

合成例 8 のカルボジイミド樹脂溶液 20.3 部

水 101.7 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水で 3 ~ 5 回程度洗浄 - ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200 PC）で測定したところ、波長 2150 (cm^{-1}) 前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

<比較粒子の合成例>

[比較例 9]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 45°C で約 15 時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 8 12.0 部

合成例 5 のカルボジイミド樹脂溶液 9.2 部

水 48.5 部

メタノール

52.2部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水—メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度洗浄—ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200 PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後で微量のカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

□

[比較例10]

300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子8	12.0部
------	-------

合成例6のカルボジイミド樹脂溶液	7.0部
------------------	------

水	37.1部
---	-------

メタノール	39.9部
-------	-------

次に公知の吸引ろ過設備を使って水—メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度洗浄—ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200 PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後で微量のカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[比較例11]

300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、

攪拌機で窒素気流下オイルバス温度35°Cで約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子8	15.0部
合成例7のカルボジイミド樹脂溶液	6.9部
水	36.6部
メタノール	39.4部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水—メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度洗浄—ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後で微量のカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[比較例12]

300m1フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50°Cで約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子8	15.0部
合成例8のカルボジイミド樹脂溶液	5.7部
水	62.9部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水で3~5回程度洗浄—ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後で微量のカルボジイミド基による吸収帯ピ

ークが得られた。

[比較例 1 3]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 50°C で約 15 時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 8	10.0 部
合成例 8 のカルボジイミド樹脂溶液	7.6 部
水	83.8 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水で 3 ~ 5 回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200 PC）で測定したところ、波長 2150 (1/cm) 前後で微量のカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[比較例 1 4]

300m1 フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度 35°C で約 15 時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子 8	10.0 部
合成例 7 のカルボジイミド樹脂溶液	9.2 部
水	49.0 部
メタノール	52.6 部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水-メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200PC）で測定したところ、波長2150（ cm^{-1} ）前後で微量のカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

[比較例15]

300m1フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50°Cで約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有複合粒子溶液を作製した。

母粒子8	10.0部
合成例6のカルボジイミド樹脂溶液	9.8部
水	51.7部
メタノール	55.7部

次に公知の吸引ろ過設備を使って水-メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、複合粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200PC）で測定したところ、波長2150（ cm^{-1} ）前後で微量のカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

実施例1～26と比較例1～15のまとめを表3、4に示す。

表 3

実施例	カルボジイミド化 原料ジイソシアネート	カルボジイミド 添加量(当量) (NCN／官能基)	反応 温度 (°C)	カルボジイミド樹脂 溶媒
1	MDI	4	35	トルエン
2	HMDI	4	55	トルエン
3	TMXDI	4	50	水-メタノール混合
4	MDI	2	40	トルエン
5	HMDI	4	50	トルエン
6	TDI	4	45	水
7	MDI	3	90	トルエン
8	HMDI	6	105	トルエン
9	TMXDI	5	50	水-メタノール混合
10	TMXDI	5	50	水-メタノール混合
11	TDI	5	40	水-メタノール混合
12	TMXDI	4	45	水-メタノール混合
13	TMXDI	4	45	水-メタノール混合
14	TDI	3	35	水-メタノール混合
15	TMXDI	3	45	水-メタノール混合
16	TMXDI	3	50	水-メタノール混合
17	TDI	3	40	水-メタノール混合
18	HMDI	2	45	トルエン
19	TMXDI	2	40	トルエン
20	HMDI	2	50	水
21	HMDI	2	50	水
22	HMDI	2	45	水
23	TMXDI	4	55	水-メタノール混合
24	TMXDI	3	50	水-メタノール混合
25	TDI	4	40	水-メタノール混合
26	HMDI	2	50	水

表 4

比較例	カルボジイミド化 原料ジイソシアネート	カルボジイミド 添加量(当量) (NCN／官能基)	反応 温度 (°C)	溶媒
1	母粒子	—	—	—
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9	TMXDI	4	45	水-メタノール混合
10	TMXDI	3	50	水-メタノール混合
11	TDI	3	35	水-メタノール混合
12	HMDI	2	50	水
13	HMDI	4	50	水
14	TDI	6	35	水-メタノール混合
15	TMXDI	6	50	水-メタノール混合

[評価試験 1] (粒子形状評価)

球状母粒子を使用した実施例粒子 9～17、20～26について、SEMにて測定可能な倍率（50～10,000倍）で写真を撮り、粒子1個に対して直径をランダムに15回、長径及び短径を測定し、これをランダムに $n = 100$ 個繰り返し測定して、球状粒子指数（長径／短径）の平均を求めた。その算出結果を表5に示す。

表 5

実施例	球状粒子指数 (長径／短径) 平均(母粒子)	外殻層有する球状粒子指数 (長径／短径) 平均(実施例)	実施例 球状化
9	1.03	1.04	○
10	1.03	1.05	○
11	1.03	1.03	○
12	1.05	1.05	○
13	1.05	1.06	○
14	1.05	1.06	○
15	1.07	1.07	○
16	1.07	1.08	○
17	1.07	1.07	○
20	1.03	1.04	○
21	1.05	1.05	○
22	1.07	1.05	○
23	1.03	1.04	○
24	1.03	1.05	○
25	1.03	1.03	○
26	1.03	1.03	○

評価試験 1 (実施例粒子 9 ~ 17、20 ~ 26) の結果から、母粒子が球状粒子であれば、結合により形成されたカルボジイミド樹脂の層である外殻層を有する粒子も球状粒子であることが確認できた。

[評価試験 2] (外殻層の平均厚み径評価)

母粒子と実施例及び比較例粒子径を、非球状粒子では粒子径測定装置（日機装 マイクロトラック 9320HRA）にて測定し、平均粒子径を求め、球状粒子ではSEMにて写真を撮り、ランダムに $n = 500$ 個測定し、平均粒子径を測定した。そして下記の計算式から外殻層の平均厚み径 (L) を求めた。その算出結果を表 6、7 に示す。

粒子表面の外殻層の平均厚み径 (L) の計算式：

$$L = (L_2 - L_1) / 2$$

式中、 L_1 は母粒子（カルボジイミド樹脂未添加粒子）の平均粒子径を、 L_2 はカルボジイミド樹脂を添加したカルボジイミド含有複合粒子の平均粒子径を表す。

表 6

実施例	実施例粒子 平均粒子径(μm)	母粒子 平均粒子径(μm)	外殻層 平均厚み径(μm)
1	12.62	12.12	0.25
2	14.64	12.12	1.26
3	14.82	12.12	1.35
4	14.80	14.38	0.21
5	16.64	14.38	1.13
6	14.94	14.38	0.28
7	48.52	48.24	0.14
8	49.78	48.24	0.77
9	2.42	1.56	0.43
10	2.8	1.56	0.62
11	2.16	1.56	0.30
12	6.86	5.82	0.52
13	7.14	5.82	0.66
14	6.32	5.82	0.25
15	14.17	12.91	0.63
16	14.39	12.91	0.74
17	13.29	12.91	0.19
18	14.94	12.12	1.41
19	18.40	14.38	2.01
20	3.22	1.56	0.83
21	7.84	5.82	1.01
22	15.35	12.91	1.22
23	7.41	6.83	0.29
24	7.67	6.83	0.42
25	7.31	6.83	0.24
26	7.93	6.83	0.55

表 7

比較例	比較例粒子 平均粒子径(μm)	母粒子 平均粒子径(μm)	外殻層 平均厚み径(μm)
1	—	12.12	—
2	—	14.38	—
3	—	48.24	—
4	—	1.56	—
5	—	5.82	—
6	—	12.91	—
7	—	6.83	—
8	—	4.43	—
9	4.431	4.43	0.001
10	4.432	4.43	0.002
11	4.434	4.43	0.004
12	4.431	4.43	0.001
13	4.432	4.43	0.002
14	4.435	4.43	0.005
15	4.436	4.43	0.003

評価試験 2 (実施例粒子 1 ~ 26、比較例粒子 20 ~ 26) の結果から、実施例粒子では、指定範囲の厚みを有するカルボジイミド樹脂からなる外殻層が形成されているが、比較例粒子では、外殻層が殆ど形成されていないことが確認できた。

[評価試験 3] (粒子径分布評価)

比較的実験可能な現状粒子について母粒子と実施例 9 ~ 17、20 ~ 26 について SEM にて写真を撮り、ランダムに $n_1 = 500$ 個測定し、粒子径を測定した。そして、下記の式で定義される粒子径分布 CV 値 (バラツキ度) で表した場合の試作球状粒子 (母粒子) の CV 値と実施例粒子の CV 値を求めた。

$$CV (\%) = (\text{標準偏差} / \text{平均粒子径}) \times 100$$

また、下記の式で定義される、試作球状粒子（母粒子）のC V値と実施例粒子のC V値のバラツキ指数（D）を求めた。

バラツキ指数（D）＝実施例粒子のC V値／試作球状粒子（母粒子）のC V値

それらの結果を表 8 に示す。

表 8

実施例	母粒子 粒子径分布 CV値(%)	実施例粒子 粒子径分布 CV値(%)	バラツキ指数(D) 実施例粒子CV値／母 粒子CV値
9	4.62	4.10	0.89
10	4.62	4.15	0.9
11	4.62	4.12	0.89
12	7.33	7.43	1.01
13	7.33	7.43	1.01
14	7.33	7.45	1.02
15	14.11	14.91	1.06
16	14.11	15.13	1.07
17	14.11	14.99	1.06
20	4.62	4.11	0.89
21	7.33	7.40	1.01
22	14.11	14.9	1.06
23	5.7	5.44	0.95
24	5.7	5.48	0.96
25	5.7	5.41	0.95
26	5.7	5.5	0.97

評価試験 3（実施例粒子 9～17、20～26）の結果から、母粒子のC V値と外殻層を有する実施例粒子のC V値では大きな変化はなく、むしろバラツキ指数（D）でも分かるように、同等か母粒子以上に粒子径分布をシャープにできることが確認できた。

[評価試験 4] (耐溶剤性、溶液分散性評価)

300m1 フラスコに実施例 1 ~ 26 及び比較例 1 ~ 15 の粒子各 1 g と下記記載の水及び有機溶媒 100m1 を入れ、常温で 30 分攪拌した後、目視で耐溶剤性、溶液分散性の評価を行った。また、SEM (日立製 S-2150) により、形状の確認を行った。それらの評価結果を表 9 に示す。

表 9

溶剤	水		メタノール		エタノール		トルエン		DMF		THF		MEK		NMP		アセトン		ジクロロメタン	
評価試験 4	目視	S E M	目視	S E M	目視	S E M	目視	S E M	目視	S E M	目視	S E M	目視	S E M	目視	S E M	目視	S E M	目視	S E M
実施例1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
2	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
3	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
4	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
5	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
6	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
7	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
8	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
9	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
10	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
11	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
12	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
13	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
14	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
15	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
16	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
17	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
18	○	1	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	○	1
19	○	1	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
20	○	1	○	1	○	1	△	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
21	○	1	○	1	○	1	△	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
22	○	1	○	1	○	1	△	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
23	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
24	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
25	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
実施例26	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
比較例1	○	1	×	0	×	0	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	○	1
2	○	1	×	0	×	0	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
3	*	*	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
4	○	1	×	0	×	0	△	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
5	○	1	×	0	×	0	△	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
6	○	1	×	0	×	0	△	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
7	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
8	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
9	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
10	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
11	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
12	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
13	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
14	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
比較例15	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0

○:分散 △:一部分散 ×:溶解

1:母粒子の形状である 0:母粒子の形状なし

*:常温 ○1 加温 ×0

評価試験 4（実施例粒子 1～26、比較例粒子 1～15）の結果から、本発明による複合粒子は、母粒子とカルボジイミド樹脂どちらなる新しい結合基が構成されており、硬化粒子（実施例粒子 1～17）であれば、耐溶剤性に優れ、部分硬化粒子（実施例粒子 18～26）でも、比較例粒子と同等以上の性能であることが確認できた。また、溶解しない水及び有機溶媒では、溶液分散性は良好であった。

[評価試験 5]（耐熱性評価）

実施例 1～26 及び比較例 1～15 の粒子各 1 g をアルミシャーレに入れ 180°C にした乾燥機で 1 時間キュアした後、アルミシャーレの残存物（粒子）を確認した。また、SEM（日立製 S-2150）で粒子形状の確認を行った。それらの評価結果を表 10 に示す。

表 1 0

試験5	目視	SEM	試験5	目視	SEM
実施例1	○	2	比較例1	△	1
実施例2	○	2	比較例2	×	0
実施例3	○	2	比較例3	○	2
実施例4	○	2	比較例4	×	0
実施例5	○	2	比較例5	×	0
実施例6	○	2	比較例6	×	0
実施例7	○	2	比較例7	×	0
実施例8	○	2	比較例8	×	0
実施例9	○	2	比較例9	×	0
実施例10	○	2	比較例10	×	0
実施例11	○	2	比較例11	×	0
実施例12	○	2	比較例12	×	0
実施例13	○	2	比較例13	×	0
実施例14	○	2	比較例14	×	0
実施例15	○	2	比較例15	×	0
実施例16	○	2			
実施例17	○	2			
実施例18	△	1			
実施例19	△	1			
実施例20	△	1			
実施例21	△	1			
実施例22	△	1			
実施例23	×	0			
実施例24	×	0			
実施例25	×	0			
実施例26	×	0			

○:粒子状 △:やや溶解 ×:溶解し板状

2:実施粒子の形状である 1:変形粒子 0:粒子形状なし

評価試験5（実施例粒子1～26、比較例粒子1～15）の結果から、本発明の複合粒子は、母粒子とカルボジイミド樹脂とからなる新しい結合基が構成されており、硬化粒子（実施例粒子1～17）であれば、耐熱性に優れ、部分硬化粒子（実施粒子18～26）でも、比較例粒子と同等以上の性能であることが確認できた。

[評価試験 6] (密着性、粘着性評価)

実施例 1 ~ 2 6 で得た粒子及び比較例 1 ~ 1 5 で得た粒子各 0. 5 g を、水-メタノール (3 : 7) 溶液 9. 5 g に分散させ 5 重量% 粒子溶液を作製した。次にスライドガラスに少量塗布し、80 °C にした乾燥機で 1 時間乾燥を行った。その後、乾燥したスライドガラスから 10 cm 間隔を置いた所から 10 秒間エアーブロー (2. 0 kgf/cm²) を施して表面の観察をし、密着性、粘着性の評価を行った。それらの評価結果を表 1 1 に示す。

表 1 1

試験6	密着性／粘着性	試験6	密着性／粘着性
実施例1	□	比較例1	×
実施例2	○	比較例2	△
実施例3	○	比較例3	×
実施例4	□	比較例4	△
実施例5	○	比較例5	×
実施例6	□	比較例6	×
実施例7	□	比較例7	×
実施例8	○	比較例8	×
実施例9	○	比較例9	×
実施例10	○	比較例10	△
実施例11	□	比較例11	×
実施例12	○	比較例12	×
実施例13	○	比較例13	△
実施例14	□	比較例14	×
実施例15	○	比較例15	△
実施例16	○		
実施例17	□		
実施例18	○		
実施例19	○		
実施例20	○		
実施例21	○		
実施例22	○		
実施例23	□		
実施例24	○		
実施例25	□		
実施例26	○		

○:剥離無し □:一部剥離 △:半分以上剥離 ×:(殆ど)剥離

評価試験 6 (実施例粒子 1 ~ 2 6、比較例粒子 1 ~ 1 5) の結果から、実施例粒子 1 ~ 2 6 では、密着性、粘着性に優れており、比較例粒子 1 ~ 1 5 では、十分な密着性、粘着性が得られないことが確認できた。特に実施例 1 8 ~ 2 2、2 4、2 6 のようにカルボジイミド基を $n = 1 0$ 以上にした比較的カルボジイミド基の含有量が多く、分子量も大きなカルボジイミド樹脂を使用すると、含有官能基が少ない母粒子でも、指定された官能基の範囲内であれば密着性、粘着性を向上させるに十分なカ

ルボジイミド樹脂の層である外殻層を形成させることができた。

[評価試験 7] (接着性、耐溶剤性評価)

実施例 1～26 で得た粒子及び比較例 1～15 で得た粒子各 0.5 g を、水-メタノール (3:7) 溶液 9.5 g に分散させ 5 重量% 粒子溶液を作製した。次にアミノ基含有シランカップリングコートを施してあるスライドガラス (コーニング社製) に少量塗布し、150°C にした乾燥機で 30 分間熱処理を行った。その後、熱処理を行ったスライドガラスをテトラヒドロフラン (THF) 浴槽 (5 L) に 20 分間浸しその後、自然乾燥させてスライドガラス表面の状態を観察し、接着性の評価を行った。また、付着物があるものに対しては SEM により再度形状の確認を行った。それらの評価結果を表 12 に示す。

表 1 2

試験7	目視付着物	SEM	試験7	目視付着物	SEM
実施例1	○	原形粒子	比較例1	×	—
実施例2	○	原形粒子	比較例2	×	—
実施例3	○	原形粒子	比較例3	×	—
実施例4	○	原形粒子	比較例4	×	—
実施例5	○	原形粒子	比較例5	×	—
実施例6	○	原形粒子	比較例6	×	—
実施例7	○	原形粒子	比較例7	×	—
実施例8	○	原形粒子	比較例8	×	—
実施例9	○	原形粒子	比較例9	×	—
実施例10	○	原形粒子	比較例10	×	—
実施例11	○	原形粒子	比較例11	△	変形物
実施例12	○	原形粒子	比較例12	×	—
実施例13	○	原形粒子	比較例13	×	—
実施例14	○	原形粒子	比較例14	△	変形物
実施例15	○	原形粒子	比較例15	×	—
実施例16	○	原形粒子			
実施例17	○	原形粒子			
実施例18	○	変形物			
実施例19	○	変形物			
実施例20	○	変形物			
実施例21	○	変形物			
実施例22	○	変形物			
実施例23	○	変形物			
実施例24	○	変形物			
実施例25	○	変形物			
実施例26	○	変形物			

目視付着物評価 ○:付着物あり △:一部付着物あり ×:なし(溶解又は剥離)

評価試験7（実施例粒子1～26、比較例粒子1～15）の結果から、実施例粒子1～26では、接着性と耐溶剤性（耐薬品性）に優れています。比較例粒子1～15では、十分な接着性と耐溶剤性（耐薬品性）が得られないことが確認できた。

上記評価試験1～7による実施例と比較例の結果より、本発明の実施例1～26からは、外殻層を有した複合（球状）粒子として架橋性、耐熱性、耐溶剤性、接着性、密着性、粘着性、溶液分散性うち少なくとも

1つ以上の効果が得られることが明らかになった。

一方、比較例1～15からは、粒子の耐熱性、耐溶剤性の効果が無く、また、接着性、密着性、粘着性等のカルボジイミド樹脂本来の効果も得られなかった。

これらの結果から、本発明の複合粒子は、母粒子とカルボジイミド樹脂とからなる新しい結合基を有することで架橋性、耐熱性、耐溶剤性が得られ、更に新規なカルボジイミド樹脂層、すなわち外殻層を有する粒子は、接着性、密着性、粘着性、溶液分散性を持つことができる非常に優れた複合粒子であることが明らかになった。

産業上の利用可能性

本発明の複合粒子は、官能基を有する母粒子（A）と、その表層部にカルボジイミド樹脂（B）からなる外殻層が形成された複合粒子であって、母粒子（A）とカルボジイミド樹脂（B）とは、前者の官能基と後者のカルボジイミド基との反応により、結合された粒子となり、残りのカルボジイミド樹脂が粒子表面に外殻層を形成していることを特徴としているために、耐熱性と耐溶剤性、さらに、接着性と密着性と粘着性にも優れた性能を有することができる。

このような優れた性能を有した複合粒子のため、架橋剤、耐加水分解安定剤、熱可塑性樹脂硬化剤、エラストマーへの添加剤、相溶化剤、接着剤、コーティング剤若しくは塗料、自動車分野や電気電子分野或いは家具や建材の補強材や助材、又は液晶用スペーサ等などの広範囲な各分野に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. カルボジイミド基と反応可能な官能基を有する母粒子（A）と、カルボジイミド樹脂（B）とから構成される複合粒子であって、

母粒子（A）の官能基とカルボジイミド樹脂（B）のカルボジイミド基とが結合するとともに、下記の式 [1] で示される平均厚み径（L₁）が 0.01 ~ 20 μm の範囲でカルボジイミド樹脂（B）からなる外殻層を形成することを特徴とする複合粒子。

$$L = (L_2 - L_1) / 2 \quad [1]$$

(式中、L₁ は母粒子の平均粒子径を、L₂ は複合粒子の平均粒子径を示す。)

2. 前記母粒子（A）の形態は、真球状又は略球状であることを特徴とする請求項 1 に記載の複合粒子。

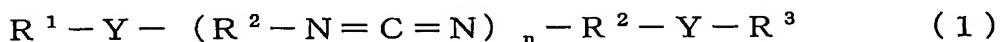
3. 前記カルボジイミド樹脂（B）の分子鎖中の少なくとも 1 つのカルボジイミド基は、母粒子（A）の官能基と結合して外殻層を形成していることを特徴とする請求項 1 に記載の複合粒子。

4. 前記母粒子（A）の官能基とカルボジイミド樹脂（B）のカルボジイミド基との結合は、カルバモイルアミド結合、イソウレア結合、グアニジン結合又はチオウレア結合の中から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の複合粒子。

5. 前記母粒子（A）の官能基は、水酸基、カルボキシル基、アミノ基又はチオール基から選ばれる少なくとも1つの活性水素基であることを特徴とする請求項1に記載の複合粒子。

6. 前記母粒子（A）は、熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の複合粒子。

7. 前記カルボジイミド樹脂（B）は、次の化学式（1）で示されるカルボジイミド樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の複合粒子。



(式中、 R_1 及び R_3 は、イソシアネート基と反応し得る官能基を有する化合物から当該官能基を除いた水素又は炭素数1～40の有機残基を表し、同一或いは異なっていても良く、 R_2 は、ジイソシアネートからイソシアネート基を除いた有機残基を表し、当該ジイソシアネートは異なる種類のものであっても良い。Yは、前記イソシアネート基と前記イソシアネートと反応し得る官能基とで形成された結合を表す。nは、平均重合度であって1～100の範囲である。また、 $R_1 - Y$ 及び $Y - R_3$ は、カルボジイミド化した途中のイソシアネート基のままで良い。)

8. 前記カルボジイミド樹脂（B）は、少なくとも一種の親水性セグメントを有し、かつ水溶性であることを特徴とする請求項7に記載の複

合粒子。

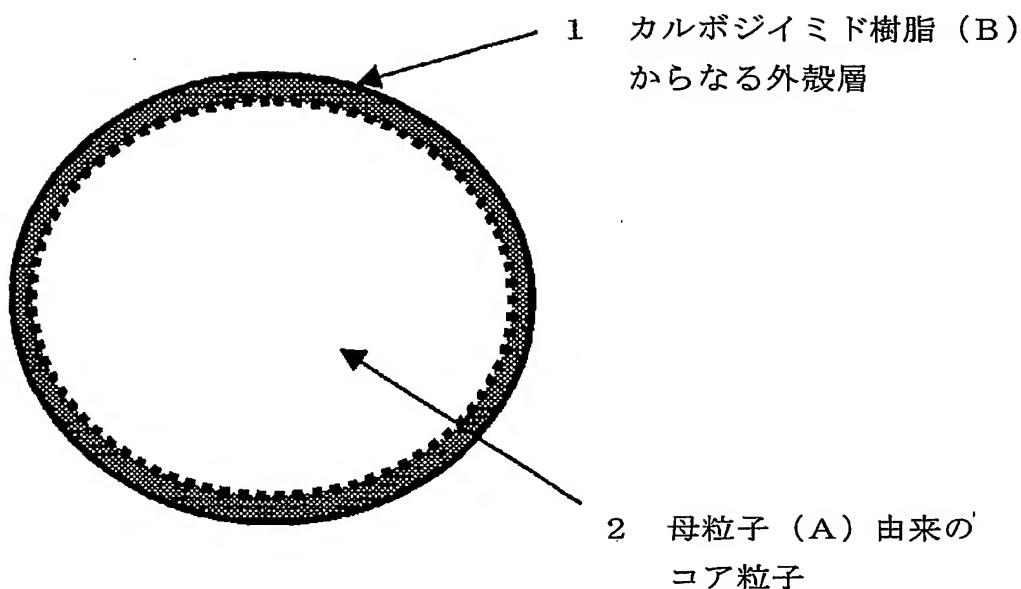
9. カルボジイミド基と反応可能な官能基を有する母粒子（A）とカルボジイミド樹脂（B）とを、前者の非溶剤であるが後者の溶剤となる有機溶媒又は水から選ばれる少なくとも一種の溶媒の存在下、後者が前者の表層部に含浸するに十分な程度に、混合又は浸漬させる第1の工程、および引き続いて、前者の官能基と後者のカルボジイミド基との反応により母粒子（A）の表面にカルボジイミド樹脂（B）からなる外殻層が母粒子（A）を覆うように形成する第2の工程を包含することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の複合粒子の製造方法。

10. 前記母粒子（A）は、予め、懸濁重合、乳化重合、分散重合又はシード重合法により得られた粒子であることを特徴とする請求項9に記載の複合粒子の製造方法。

11. 第1の工程において、カルボジイミド樹脂（B）を有機溶媒又は水から選ばれる少なくとも一種の溶媒に溶解させて得られる溶液中に、母粒子（A）を浸漬することを特徴とする請求項9に記載の複合粒子の製造方法。

1 / 1

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J3/12, 7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08J3/00-3/28, 7/00-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-268118 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 25 September, 2003 (25.09.03), Claims (Family: none)	1-11
X	JP 63-116695 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 20 May, 1988 (20.05.88), Claims; examples 1 to 16 (Family: none)	1-6, 8-11
A	JP 2002-201286 A (Nitto Denko Corp.), 19 July, 2002 (19.07.02), Claims & WO 01/75992 A & EP 1205986 A & US 20020172870 A	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
30 October, 2003 (30.10.03)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10061

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-66304 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 16 March, 2001 (16.03.01), Claims & EP 1063301 A	1-11
A	JP 43-15689 B (The BF Goodridge Co.), 02 July, 1968 (02.07.68), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 2000-119539 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 04-21637 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 24 January, 1992 (24.01.92), Claims (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl⁷ C08J 3/12, 7/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl⁷ C08J 3/00-3/28, 7/00-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2003-268118 A(日清紡績株式会社)2003.09.25 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-11
X	JP 63-116695 A(日東電気工業株式会社)1988.05.20 特許請求の範囲及び実施例1-16(ファミリーなし)	1-6, 8-11
A	JP 2002-201286 A(日東電工株式会社)2002.07.19 特許請求の範囲&WO 01/75992 A&EP 1205986 A&US 20020172870 A	1-11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.10.03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉澤 英一

4 J 9543



電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-66304 A(日清紡績株式会社)2001.03.16 特許請求の範囲&EP 1063301 A	1-11
A	JP 43-15689 B(ザ・ビー・エフ・グッドリッヂ・カンパニー)1968. 07.02 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-11
A	JP 2000-119539 A(東洋インキ製造株式会社)2000.04.25 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-11
A	JP 04-21637 A(綜研化学株式会社)1992.01.24 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-11